

UNIVERSIDAD DE CUENCA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Influencia del dióxido de titanio para generar propiedades antibacterianas en los esmaltes de baldosas

TRABAJO FINAL DE INVESTIGACIÓN
PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO.

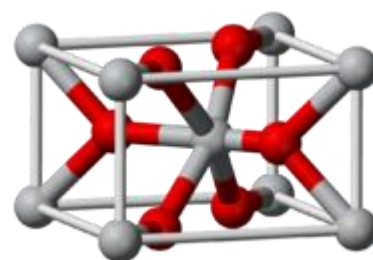
DIRECTOR:

Dr. Piercósimo Tripaldi Capelletti

AUTORES:

Graciela Hurtado Mera

Daniela Zúñiga García



CUENCA-ECUADOR

Julio 2010



AGRADECIMIENTO

Dejamos constancia de nuestra imperecedera gratitud a la Universidad de Cuenca, en especial a las autoridades de la Facultad de Ciencias Químicas, Ing. Silvana Larriva González Decana y a nuestra Subdecana Ing. Ruth Cecilia Álvarez.

Agradecemos también a la Universidad del Azuay, al Decano de la Facultad de Ciencia y Tecnología Ing. Germán Zúñiga Cabrera, por haber autorizado la utilización de los laboratorios de análisis ambiental LAUDA y de Microbiología.

De manera muy especial agradecemos al Dr. Piercosimo Tripaldi bajo cuya dirección se culminó el desarrollo del presente trabajo, constituyéndose un pilar fundamental para esta investigación.

Agradecemos a la Ing. María Fernanda Rosales por ser un apoyo y soporte en el desarrollo de las pruebas microbiológicas.

Al Ing. Cristian Rojas Villa deseamos expresarle un profundo agradecimiento por su constante colaboración y el apoyo incondicional que nos brindó a lo largo de la realización de este trabajo de graduación.



DEDICATORIA

Dedico este trabajo primero a Dios que me ha permitido estar de pie, luchando por mis sueños y a ustedes padres, por estar conmigo apoyándome incondicionalmente, por sus enseñanzas, por haber hecho de mí una mujer con valores y brindarme una formación académica, a ustedes, todo el esfuerzo de este trabajo.

No puedo dejar de agradecer a mis hermanos y a mis amigos por todo su apoyo y sus palabras de aliento en aquellos momentos difíciles.

A todos de corazón, les dedico este triunfo.

DANIELA ZÚÑIGA GARCÍA

DEDICATORIA

Primero quiero dedicar este trabajo a mi PADRE, un ser extraordinario, quien pese a todos los desaciertos y errores siempre ha estado extendiéndome sus brazos, acogiéndome y fortaleciéndome cuando me sentí débil. Mi padre todos los días me permite respirar y hace salir un radiante sol para mí, porque me ama. Ese padre inigualable es DIOS, el que nunca me ha fallado, el que nunca me va a dejar, quien siempre ha estado ahí, solo esperando que lo busque.

También agradezco a mi familia, a mi madre, porque a ella le debo en gran parte lo que soy hoy día, a mis dos hermanos Julio y Leonardo, dos hombres de inigualable integridad a quienes admiro muchísimo y a mi hermana Evelin.

Finalmente dedico este trabajo a una persona espectacular quien estuvo conmigo durante todo este tiempo, empujándome y a veces hasta obligándome a continuar, brindándome sus brazos para recargar mi espíritu, a esa persona que con sus palabras me hacía sentir especial, segura y amada. Quien muchas veces me dijo: *“TRANQUILA, LAS COSAS VAN A ESTAR MEJOR”*, esa sencilla frase para mí significó esperanza, fortaleza y confianza. A ese magnífico ser que me demostró que todavía existen personas altruistas, quien me enseñó a sonreír, y a disfrutar de las cosas más simples de la vida. Gracias Cris, sin tu ayuda incondicional no hubiese podido lograr esta importante meta profesional.

GRACIELA HURTADO MERA.

INDICE

AGRADECIMIENTO	1
DEDICATORIA	2
DEDICATORIA	3
ÍNDICE	4
RESUMEN.....	6
INTRODUCCIÓN.....	8
JUSTIFICACIÓN.....	10
CAPÍTULO 1. ESMALTES CERÁMICOS.....	12
1.1 GENERALIDADES	12
1.2 DEFINICIÓN	13
1.3 CARACTERÍSTICAS DE LOS ESMALTES CERÁMICOS	15
1.4 CONSTITUCIÓN DE LOS ESMALTES.....	16
1.4.1 ESTRUCTURA VÍTREA.....	16
1.4.2 ELEMENTOS MODIFICADORES	17
1.4.3 ELEMENTOS ESTABILIZADORES	17
1.5 CLASIFICACIÓN DE LOS ESMALTES	17
1.5.1 CLASIFICACIÓN SEGÚN LA TEMPERATURA DE MADURACIÓN.....	19
1.5.2 CLASIFICACIÓN SEGÚN LAS CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS	20
1.5.2.1 ESMALTES TRANSPARENTES	20
1.5.2.2 ESMALTES OPACOS.....	22
1.5.2.3 ESMALTES SEMITRANSSPARENTES, SEMIOPACOS, SEMIMATES Y SEMIBRILLANTES.....	23
CAPITULO 2. FOTOCATÁLISIS DEL DIÓXIDO DE TITANIO	25
2.1 DIÓXIDO DE TITANIO.....	25
2.1.1 GENERALIDADES.....	25
2.1.2 PROPIEDADES FÍSICAS	27
2.1.3 PROPIEDADES QUÍMICAS	27
2.2 TEORÍA DE BANDAS	28
2.2.1 PRINCIPIOS FUNDAMENTALES	28
2.2.1.1 SÓLIDOS AISLANTES.....	29
2.2.1.2 SÓLIDOS CONDUCTORES	29
2.2.1.3 SÓLIDOS SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS	30
2.2.2 BANDA DE VALENCIA.....	30
2.2.3 BANDA PROHIBIDA (BAND GAP).....	31
2.2.4 BANDA DE CONDUCCIÓN.....	31
2.3 CATÁLISIS.....	32
2.3.1 GENERALIDADES.....	32
2.3.2 CATALIZADOR.....	33
2.3.3 CATÁLISIS HOMOGÉNEA.....	34
2.3.4 CATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	34
2.4. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	34
2.4.1 FUNDAMENTOS BÁSICOS	35
2.4.2 MECANISMO DE REACCIÓN	36
2.5 ACCIÓN DEL TiO_2 SOBRE LOS MICROORGANISMOS	41
2.6 ÁREAS DE APLICACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO	43
CAPÍTULO 3. DISEÑO EXPERIMENTAL	45
3.1 INTRODUCCIÓN	45
3.2 GENERALIDADES DEL DISEÑO EXPERIMENTAL	46

3.3 OBJETIVOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.....	47
3.4 VENTAJAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL	48
3.5 ETAPAS DE UN DISEÑO EXPERIMENTAL.....	48
3.5.1 ANÁLISIS DEL PROBLEMA.....	49
3.5.2 PLANIFICACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS.....	50
3.5.3 EJECUCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS	51
3.5.4 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE DATOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	52
3.6 ESCALADO DE LAS VARIABLES.....	52
3.7 DISEÑO FACTORIAL A DOS NIVELES Y “K” FACTORES	54
3.7.1 DESCRIPCIÓN.....	55
3.8 CÁLCULO DEL MODELO DE REGRESIÓN	57
3.9 DETERMINACIÓN DE LOS EFECTOS SIGNIFICATIVOS.....	58
3.9.1 ERROR EXPERIMENTAL	59
3.9.2 NORMAL PROBABILITY PLOTS	59
3.10 OPTIMIZACIÓN.....	62
3.10.1 MÉTODO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA.....	62
3.10.2 MÉTODO DE LA MÁXIMA PENDIENTE.....	64
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA DE EXPERIMENTACIÓN.....	67
4.1 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.....	67
4.2 PRUEBAS PRELIMINARES CON AZUL DE METILENO.....	67
4.3 DEFINICIÓN DE LAS VARIABLES A ESTUDIAR	69
4.4 CONSTRUCCIÓN DE LA MATRIZ DEL DISEÑO.....	70
4.5 METODOLOGÍA DE LA EXPERIMENTACIÓN	71
4.5.1 PREPARACIÓN DE LA PASTA DE TiO_2	71
4.5.2 APLICACIÓN DE LA PASTA DE TiO_2 SOBRE LAS PIEZAS CERÁMICAS	71
4.5.3 FIJACIÓN TERMICA.....	72
4.5.4. MEDICIÓN DE LA CAPA DE TiO_2 Y DELIMITACIÓN DE LAS SUPERFICIES	72
4.6 OBTENCIÓN DE LA VARIABLE RESPUESTA.....	75
4.6.1 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO BACTERIOLÓGICO.....	76
4.6.1.1 PREPARACIÓN DEL MEDIO DE CULTIVO	76
4.6.1.2 DILUCION DE LA SUSPENSIONES CELULARES ANTES DE LA SIEMBRA EN PLACA	77
4.6.1.3 CONTEO DE LAS COLONIAS	79
4.7 TRATAMIENTO DE RESULTADOS MICROBIOLÓGICOS	81
4.8 CONSTRUCCIÓN DE LA MATRIZ DEL MODELO.....	82
4.9 OBTENCIÓN DEL MODELO POR REGRESIÓN	82
4.10 IDENTIFICACIÓN DE LOS COEFICIENTES SIGNIFICATIVOS	85
4.11 OPTIMIZACIÓN DEL MODELO Y RESULTADOS.....	87
4.12 CONCLUSIONES.....	89
4.13 RECOMENDACIONES.....	90
BIBLIOGRAFÍA.....	91

RESUMEN

En este trabajo de investigación se ha propuesto como objetivo estudiar y optimizar las condiciones de fijación del dióxido de titanio en la superficie de baldosas cerámicas para conferir propiedades antibacterianas a las mismas, el desarrollo se ha ejecutado en dos etapas: exploración y optimización de las variables. En la exploración se estudió el efecto de tres factores considerados influyentes, los cuales fueron: espesor de la capa de dióxido de titanio, temperatura de fijación y tiempo de fijación del dióxido de titanio, aplicando un diseño factorial completo a dos niveles. En la superficie de cada pieza previamente sometida a las condiciones experimentales preestablecidas se colocó una solución de concentración conocida de Coliformes, y posteriormente se sometió a la acción de la luz UV para conseguir una reacción fotocatalizada, que permite la reducción de la carga microbiana. La respuesta experimental constituyó la razón de disminución de la población de los microorganismos. Se determinó que únicamente el espesor de la capa de dióxido de titanio y tiempo de fijación resultaron ser significativos sobre la respuesta. En la etapa de optimización se utilizó el método de Máxima Pendiente para conseguir las mejores condiciones de trabajo y así lograr un producto de calidad. Los resultados muestran importantes porcentajes de reducción de microorganismos, lo que indica que existen buenas proyecciones para innovar la tecnología de la cerámica plana que puede ser empleada en ambientes donde amerite mantener condiciones estériles.

ABSTRACT

In the present investigation, the fixation conditions of titanium dioxide in ceramics were optimized. This compound was used to confer antibacterial properties to the ceramic material. The development has been implemented in two steps: exploration and optimization of variables. Three variables were explored as a first step to determine the main effect of these factors: titanium dioxide layer thickness, fixation temperature and fixation time. For this purpose, a complete factorial design with two levels was applied. Each piece had been previously exposed to the experimental conditions; the surfaces were covered with a Coliform solution. Afterwards, UV light was applied, in order to download the microbial charge with a foto-catalyzed reaction. The analysis of the response variable (microorganism population ratio) allowed us to select titanium dioxide layer thickness and fixation time, as the main effects on the response variable. The optimization was performed using the Maximum Slope Method, which gave the best work conditions to achieve a high quality product. The results showed the development of a product with antibacterial properties, with a potential use in sterile environments.

INTRODUCCIÓN

La cerámica es uno de los materiales que tiene cada día más aceptación en diversos ámbitos debido a que posee altas características técnicas, con resistencia mecánica y reducidos valores de absorción de agua.

En el contexto de la industria cerámica, las baldosas han asumido una importancia cada vez mayor, con su difusión desde segmentos de mercado muy limitados por cantidad y especialización de aplicación, a sectores cada vez mas diferenciados, el resultado ha sido un claro incremento de los volúmenes productivos. El producto valorado en el pasado simplemente por sus particulares técnicas, se caracteriza en la actualidad por un notable potencial estético que permite su penetración hacia usos más sofisticados.

Este trabajo de investigación pretende estudiar las características del dióxido de titanio en reacciones fotocatalíticas para generar propiedades antibacterianas, para ello se recurrió al diseño experimental con el objetivo de responder preguntas como: ¿Cuáles son las características a analizar?, ¿Qué factores afectan las características que se van a analizar?, ¿Cuáles son los factores que se estudiarán en esta investigación?, ¿Cuántas veces deberá ejecutarse el experimento?, ¿Cuál será el método de análisis?, ¿A partir de qué valores se considera importante el efecto?

Además el diseño experimental permite optimizar las variables significativas en la experimentación consiguiendo así obtener un resultado satisfactorio al problema planteado.

El diseño experimental proporciona la máxima cantidad de información pertinente al problema bajo investigación. El diseño debe ser tan simple como sea posible. La investigación debe efectuarse eficientemente ahorrando tiempo,



dinero, personal y materiales, es decir proporciona la máxima cantidad de información al mínimo costo.

Por lo antes citado se ve la importancia de la planificación minuciosa de los experimentos, su ejecución y análisis para obtener los mejores resultados. En la elaboración del presente trabajo se aborda cuatro capítulos, los tres primeros relacionados con la parte teórica y el cuarto con la práctica.

El primer capítulo describe los esmaltes cerámicos, sus propiedades y características.

El capítulo dos trata sobre los fundamentos de la reacción fotocatalizada con dióxido de titanio profundizando el estudio de la teoría electrónica de bandas.

El capítulo tres se desarrolla entorno a la descripción del diseño experimental con sus diversos objetivos, ventajas, desventajas y métodos, detallando las etapas de experimentación.

El capítulo cuatro abarca toda la metodología que se siguió en la ejecución de los experimentos, obtención de las respuestas, tratamiento estadísticos de datos, screening de las variables y la optimización de factores relevantes

JUSTIFICACIÓN

Se propone la presente investigación debido a la necesidad de sustituir el empleo de compuestos químicos tóxicos para la limpieza de baldosas cerámicas, sustancias tales como amoníaco, cloro, entre otras ya que éstas ponen en riesgo la salud de las personas que manipulan dichos productos; con este objetivo se plantea darle un valor agregado a las baldosas, es decir propiedades antibacterianas, a través del empleo del dióxido de titanio sobre dichas piezas, con la condición de que el esmalte sea de bajo punto de fusión para lograr la fijación del reactivo (rutilo) sobre el esmalte, evitando así temperaturas elevadas que afecten la estructura cristalina del rutilo.

Las baldosas con estas nuevas características serán de amplia aplicación en las áreas en las cuales se requiera mantener ambientes estériles, tales como el sector de la salud, farmacéutico y procesamiento industrial de alimentos.

El aprovechamiento de las propiedades del dióxido de titanio se ha estudiado más profundamente en países asiáticos y europeos, y a través de este trabajo investigativo se busca adaptar las condiciones originales de experimentación al entorno tecnológico que como país en vías de desarrollo se posee.



CAPÍTULO 1

ESMALTES CERÁMICOS

CAPÍTULO 1

ESMALTES CERÁMICOS

1.1 GENERALIDADES

El esmalte cerámico, al igual que la pasta cerámica, está compuesto por una serie de materias primas inorgánicas (1). Contiene Sílice como componente fundamental y formador de vidrio, así como otros elementos que actúan como fundentes tales como sustancias alcalinas, alcalinotérreas, boro, zinc, etc. Otros componentes actúan como opacificantes (zirconio, titanio), y como colorantes hierro, cromo, cobalto, manganeso, etc.

Dependiendo del tipo de producto, de su temperatura de cocción, y de los efectos y propiedades a conseguir en el producto acabado, se formula una amplia variedad de esmaltes.

Los esmaltes para ser utilizados deben ser mezclados con agua y su cantidad dependerá de las características del esmalte, de la naturaleza y porosidad del soporte. Los esmaltes en general resultan mejor si se trabajan en bicocción (aplicación del esmalte sobre bizcocho), puesto que se consiguen superficies más regulares, tersas y sin defectos. No obstante pueden ser aplicados en monococción trabajando con menos cantidad de agua, entre 40 o 50%. Los esmaltes rojos y amarillos de Cadmio o Selenio, no deben utilizarse en monococción.

En el diseño de un esmalte se emplea la fórmula Seger (2) para expresar la composición de los esmaltes cerámicos. Para calcular los óxidos se los clasifican en básicos (M_2O , MO), anfóteros (M_2O_3) y ácidos (MO_2) y se indica la cantidad de sustancia de cada tipo de óxido con respecto a un mol de óxidos básicos totales.

1.2 DEFINICIÓN

Se suele definir un esmalte como un vidrio súper-congelado (1). Esta definición obedece a la similitud con el agua que a temperaturas mayores a 0°C se licua adoptando su estado físico normal, y a temperaturas menores a 0°C se solidifica formando hielo.

Igualmente un esmalte cerámico o los compuestos que en él intervienen funden a una temperatura determinada, creando un estado fluido, más o menos viscoso, y escurriendo al llegar a ciertas temperaturas.

Dado que el esmalte por su viscosidad tiene amplio rango en su cambio de estado físico, se debe interrumpir este cambio de estado antes de que empiece a fluidificarse, es decir, en el instante en el que se ha dado el tiempo y temperatura suficiente para que los compuestos hayan formado una estructura molecular denominada silicatos, se haya integrado al soporte (arcilla) formando la interfase y antes de que adquiriera demasiada fluidez debido a temperaturas elevadas, provocando el deslizamiento o escurrimiento del esmalte.

Se puede definir un esmalte cerámico también como un conjunto de materiales que funden y vitrifican al ser sometidas a una temperatura determinada (1). Este conjunto de materiales unidos con la sílice incorporada o absorbida del propio soporte actúa como vitrificante, creando redes o estructuras moleculares denominadas silicatos de acción irreversible.

Actualmente el concepto con el que se define un esmalte es:

“Esmalte es todo compuesto, o mezcla de ellos, que funden total o parcialmente a temperaturas superiores a 650 °C y que a merced de esta vitrificación se une íntimamente con un soporte que puede ser una pasta cerámica, un vidrio o un metal”(1).

Ello quiere decir que la definición de esmalte es muy general y engloba una gran cantidad de compuestos que en principio podrían parecer distintos. Sin embargo, todos ellos cumplen dos requisitos:

- 1.- Se obtienen a temperaturas relativamente elevadas.
- 2.- Se aplican sobre un soporte.

Otros nombres con los que se suelen definir al esmalte cerámico son: barniz, cubierta o vidriado.

Estos conceptos deben utilizarse cuando se trata de esmaltes vitrificados de superficie brillante y reservar el nombre de “esmalte” para designar al concepto más general. En otras palabras el esmalte es una suspensión líquida de minerales muy finamente molidos, y que se aplica a las piezas cerámicas, por lo general una vez que ésta ha tenido un precocido. Estas piezas barnizadas se queman nuevamente en el horno hasta la temperatura necesaria para obtener la fusión de la mezcla de los ingredientes la cual se convierte entonces en un recubrimiento vítreo firmemente adherido al cuerpo de arcilla.



Figura 1.1. Tipos de esmaltes cerámicos.
Fuente: Vicentiz JL, 2000.

1.3 CARACTERÍSTICAS DE LOS ESMALTES CERÁMICOS

En primer lugar los esmaltes deben soportar las condiciones de uso a las que vayan a ser destinados, por lo tanto, los esmaltes tienen que cumplir una serie de características como son las de impermeabilidad, dificultad de rayado o desgaste por el uso, insolubilidad en agua y en aquellos reactivos con los que puedan entrar en contacto, facilidad de limpieza y una resistencia mecánica adecuada (3).

En atención al proceso de fabricación, los esmaltes tienen que poseer una viscosidad en fundido adecuada (ausencia de defectos superficiales originados en la cocción), deben fundir entre los límites de temperaturas establecidos y cubrir de forma homogénea la superficie que se va a esmaltar sin que se reproduzca defectos tales como el retirado del esmalte.

Entre las características que afectan a su aplicación sobre el soporte, están tanto las características reológicas de la suspensión (en el caso mayoritario, de aplicación por vía húmeda) como las definidas por las mismas materias primas (plasticidad), o por el proceso de fabricación (distribución granulométrica).

Las características estéticas o decorativas del esmalte vienen condicionadas por las propiedades finales que se desea en el producto acabado, entre las que se pueden distinguir el brillo, la opacidad o transparencia del producto final, el color y la textura.

En este punto es conveniente distinguir entre el esmalte en fusión y el esmalte enfriado (ya terminado), ya que son diferentes las propiedades requeridas en ambos casos.

En el esmalte en fusión se debe tener en cuenta la capacidad de cristalización, la separación de fases, la tensión superficial y la viscosidad del fundido, ya que un esmalte fundido se comporta como un líquido viscoso.

En el esmalte enfriado las propiedades a tener en cuenta se pueden dividir como propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y químicas como se observa en la Tabla 1.1

Tabla 1.1. Propiedades del esmalte enfriado.

Fuente: López, Castelló, Cardoncillo, 2001.

PROPIEDADES DEL ESMALTE ENFRIADO			
Mecánicas	Térmicas	Ópticas	Químicas
Elasticidad			
Resistencia a la tensión	Conductividad térmica	Brillo	
Resistencia a la flexión	Resistencia al choque térmico	Opacidad	Resistencia a la acción del agua
Dureza	Dilatación Térmica	Color	Resistencia a los ácidos
Impacto		Matización	Resistencia a las bases

1.4 CONSTITUCIÓN DE LOS ESMALTES

Los esmaltes por su naturaleza están formados por las siguientes partes:

- Estructura vítrea.
- Elementos modificadores de la red del vidrio.
- Elementos estabilizadores de la red.

1.4.1 ESTRUCTURA VÍTREA

Está formada por unidades estructurales que no se repiten a distancias regulares. Las condiciones geométricas que se tienen que cumplir para la formación de estas estructuras de vidrio, según Zacharisen (3), son las siguientes:

- El índice de coordinación del catión debe ser pequeño.
- Un ion óxido no debe estar unido a más de dos cationes.
- Los poliedros constituidos por los oxígenos solo pueden tener en común vértices, nunca aristas o caras y, por lo menos, tres vértices de cada poliedro deben pertenecer al mismo tiempo a otros poliedros.

Estas condiciones pueden ser cumplidas por óxidos de la forma RO_2 , RO_3 , R_2O_5 , confirmándose la existencia de vidrios de SiO_2 , B_2O_3 ó P_2O_5 .

1.4.2 ELEMENTOS MODIFICADORES

Estos elementos modificadores de la red de vidrio ocupan los intersticios de dicha red debilitando los enlaces y disminuyendo, por lo tanto, la energía necesaria para romperlos, debido a esto las propiedades cambian afectando al punto de fusión, dureza o estabilidad de la red. A los elementos modificadores se les llama también fundentes y los más frecuentes son el Li, Na, K, Ca, Ba, Mg, Pb, Sr o Zn.

1.4.3 ELEMENTOS ESTABILIZADORES

Los elementos estabilizadores de la red forman parte de ésta por sustitución y la estabilizan evitando su desvitrificación, ya que el vidrio tiene una estructura amorfa; es decir, una estructura con ordenación al azar de retículos cristalinos primarios o "*celdas unidad*". Esta estructura corresponde a un estado energético superior al de estructura cristalina siendo, por lo tanto, inestable y presentando una tendencia natural a desvitrificar (pasar de una estructura amorfa a una cristalina). El principal estabilizador de la red vítrea es el Al_2O_3 .

1.5 CLASIFICACIÓN DE LOS ESMALTES

Existen numerosos criterios que pueden servir para clasificar los esmaltes. Todos ellos proporcionan información valiosa respecto a algunas de sus características. Por ejemplo:

- La temperatura de maduración puede indicar las posibles composiciones que posee el esmalte.
- Si el esmalte está destinado para sanitarios deberá poseer buena resistencia frente al ataque químico o las manchas.

La presencia de cantidades importantes de plomo le confiere al esmalte características tales como baja temperatura de fusión, elevado brillo, elasticidad, baja resistencia a la abrasión, sin embargo debido a la toxicidad del óxido de plomo, no se podrá emplear en vajillas y demás productos en los cuales pueda resultar perjudicial para la salud.

A pesar de lo antes citado, ninguno de estos criterios u otros semejantes es completo en cuanto a la información que suministra. Por ejemplo, la temperatura de maduración u otra propiedad del esmalte no proporcionan información respecto a sus características ópticas o su adecuación a un ciclo de monococción o bicocción. Por otro lado, el hecho de estar destinado a productos de vajilla no está relacionado con factores tales como la temperatura de maduración, si es crudo o fritado o si podrá ser aplicado sobre un soporte crudo o cocido.

En la Tabla 1.2 se muestra una clasificación de los esmaltes según los siguientes criterios:

- Temperatura de maduración.
- Modo de preparación y aplicación.
- Uso al que está destinado el producto.
- Tipo de soporte.
- Composición
- Características ópticas

Tabla 1.2. Criterios de clasificación de esmaltes.
Fuente: López, Castelló, Cardoncillo, 2001.

1.- Según la temperatura de maduración	BAJA TEMPERATURA: Fundentes: 600-900°C ALTA TEMPERATURA: Para loza: 1050°C Para sanitarios: 1180-1250°C Porcelana: 1300°C
2.- Según el modo de preparación y aplicación	Crudos/Fritados/En seco/En Barbotina
3.- Según el uso al que está destinado el producto	Tejas y ladrillos Azulejos Pavimento Vajillas Sanitarios
4.- Según el tipo de soporte	Bicocción Monococción
5.- Según su composición	Con Pb, sin Pb De alto contenido en Pb y B De alto contenido en alcalinos De alto contenido en alcalinotérreos De alto contenido en Zn De Sn, de Zr, etc
6.- Según sus características ópticas	Transparentes Opacos: Brillantes, Mates Semitransparentes, Semiopacos, Semimates, Semibrillantes

1.5.1 CLASIFICACIÓN SEGÚN LA TEMPERATURA DE MADURACIÓN

Según la temperatura los esmaltes se clasifican en:

- Esmaltes de baja temperatura.
- Esmaltes de alta temperatura.

Los esmaltes de baja temperatura suelen ser más brillantes y luminosos. Los de alta temperatura suelen ser más compactos porque la arcilla que contiene gresifica, por esta razón, las piezas suelen ser más pesadas y los esmaltes

casi siempre son más oscuros y muy a menudo jaspeados. Una especialidad conocida dentro de la alta temperatura es la porcelana, que suele ser translúcida y ligera porque es muy fina; ésta precisa de una arcilla y un esmalte especiales y puros que se cuece a altas temperaturas.

1.5.2 CLASIFICACIÓN SEGÚN LAS CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS

Tomando en cuenta las características ópticas los esmaltes se clasifican en:

- Transparentes
- Opacos: Brillantes, Mates
- Semitransparentes, Semibrillantes, Semiopacos, Semimates.

Y en cada caso incoloros o coloreados.

1.5.2.1 ESMALTES TRANSPARENTES

Son aquellos a los que la luz traspasa el magma vítreo dejando ver el soporte sobre el que se aplica.

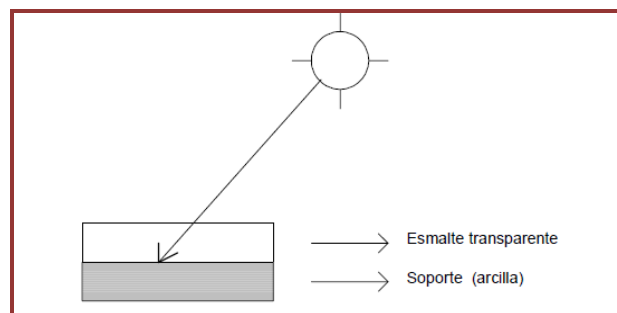


Figura 1.2. Influencia de la luz sobre un esmalte transparente.

Fuente: Morales Gueto Juan, 2005.

Los esmaltes transparentes pueden ser incoloros (alcalinos y borácicos o con bajo contenido de plomo y feldespáticos), levemente coloreados con un matiz amarillento si son de plomo, o coloreados si se les adicionan óxidos metálicos o colorantes.

Algunos esmaltes borácicos incoloros aplicados sobre arcilla roja pueden dar coloraciones o visos azulados por reacción con el óxido de hierro inherente en la propia arcilla.

La transparencia de un esmalte se debe a la capacidad de disolución de los materiales que lo constituyen por efecto del calor, y esta facultad, inherente en mayor o menor medida en todos los materiales se implementa con la temperatura y el ciclo de cocción; es decir, a mayor temperatura más se disuelven los óxidos dando un mayor grado de transparencia. El mantenimiento a la temperatura de maduración o un enfriamiento más lento también lo favorece.

En los esmaltes transparentes (coloreados o no) tiene una gran influencia sobre el resultado de coloración final el color de la propia arcilla de soporte, principalmente si se trata de arcillas rojas o negras, dado que esa tonalidad siempre tenderá a predominar “apagando” el propio tono del esmalte y más si es de tonalidad clara. En tal caso y si se utilizan este tipo de arcillas será preferible utilizar esmaltes opacos o bien cubrir la arcilla mediante un engobe blanco. Es obvio que los esmaltes transparentes coloreados son más apropiados para esmaltar arcillas blancas donde se desarrollará y apreciará mejor el color.

El aspecto “brillante”, desde un punto de vista cuantitativo, se verá afectado en primer lugar por los materiales que intervienen en su composición; por ejemplo: los compuestos de Plomo favorecen más el brillo que los de Boro, la alúmina disminuye el brillo y transparencia deficientes, además de otros defectos propios.

Estos esmaltes transparentes pueden colorearse con la adición de óxidos metálicos naturales como hierro, manganeso, cromo, cobalto, cobre, níquel, antimonio, vanadio, etc., en proporciones del 0.5% al 5% dependiendo de la capacidad de coloración del propio óxido, de la temperatura y de la tonalidad que se pretenda.

1.5.2.2 ESMALTES OPACOS

Es el caso inverso a los transparentes. En ellos intervienen elementos denominados opacificantes, como el óxido de Estaño, óxido de Zirconio, óxido de Cerio, arsénico, alúmina, etc. Estos opacificantes en la fusión desprenden partículas de escasa capacidad de dilución, quedando en suspensión y sin disolver en el magma del esmalte, opacificando la estructura del propio esmalte por lo que la luz se refleja desde la propia superficie.

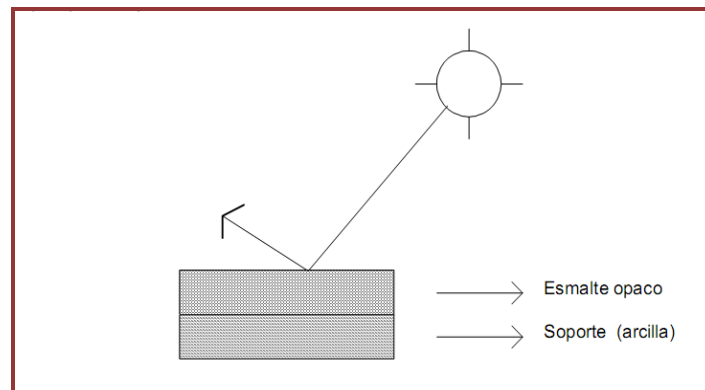


Figura 1.3. Influencia de la luz sobre esmaltes opacos.

Fuente: Morales Gueto Juan, 2005.

En los esmaltes opacos la tonalidad del soporte tiene escasa influencia, por lo que son los más apropiados para esmaltar sobre las arcillas ferruginosas. Los esmaltes opacos pueden ser brillantes o mates, blancos o coloreados. La naturaleza brillante o mate dependerá de los materiales que intervengan y de la temperatura de cocción. Cualquier esmalte opaco brillante podrá volverse mate con la adición de elementos matizantes como el óxido de zinc, el bióxido de titanio, etc., y aumentando proporciones de óxido de aluminio en su formulación, adicionado como caolín. Del mismo modo una sobrecocción o una capa insuficiente de esmalte restarán opacidad.

Al igual que con los esmaltes transparentes los opacos se colorean con colorantes preparados o bien con óxidos metálicos naturales.

1.5.2.3 ESMALTES SEMITRANSSPARENTES, SEMIOPACOS, SEMIMATES Y SEMIBRILLANTES

Son los esmaltes que no alcanzan un intenso grado de transparencia, opacificación, mateado o brillo. Estos esmaltes son muy adecuados cuando se quiere resaltar ciertas zonas en la pieza, como texturas, bordes, etc., y muy en particular cuando se aplican sobre arcillas rojas. Este efecto intermedio se consigue con pequeñas adiciones de materias opacificantes y mateantes anteriormente descritas.

También los esmaltes se clasifican en otros subgrupos dependiendo de la composición (alcalinos-plúmbicos, borácicos, feldespáticos), según los fundentes utilizados en su preparación y en función de los efectos y sistemas de cocción (craquelados, cristalizaciones, cenizas, salinos, aventurinas, etc).



CAPÍTULO 2

FOTOCATÁLISIS DEL

DIÓXIDO DE TITANIO

CAPÍTULO 2

FOTOCATÁLISIS DEL DIÓXIDO DE TITANIO

2.1 DIÓXIDO DE TITANIO

El óxido de titanio (IV) o dióxido de titanio es un compuesto químico cuya fórmula es TiO_2 . Entre otras cosas, es utilizado en procesos de oxidación avanzada fotocatalizada (4).

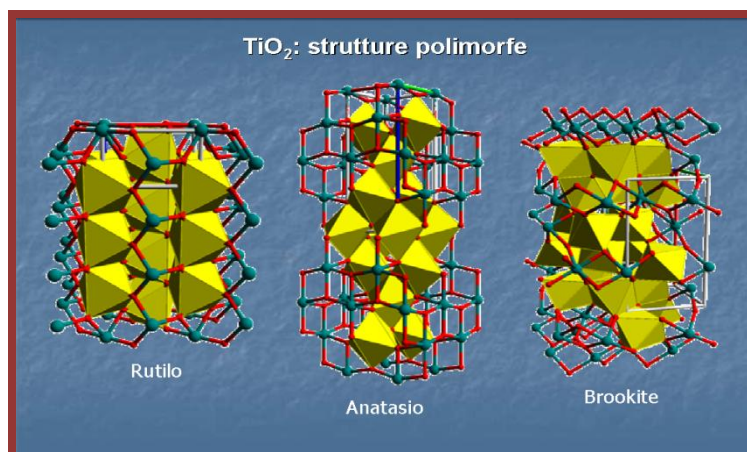
2.1.1 GENERALIDADES

El óxido de titanio (IV) TiO_2 se presenta en la naturaleza en varias formas:

- Rutilo: estructura tetragonal.
- Anatasa: estructura tetragonal.
- Brookita: estructura ortorrómbica.

El óxido de titanio (IV) rutilo y el óxido de titanio (IV) anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades utilizándose como pigmentos, catalizadores y en la producción de materiales cerámicos.

El óxido de titanio (IV) tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad. El óxido de titanio (IV) es el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial.



(a) Estructuras polimórficas del TiO₂



(b) Estructura Rutilo



(c) Estructura Anatasa



(d) Estructura Brookita

Figura 2.1 Estructuras cristalinas del dióxido de titanio.

Fuente: Antonio Liciulli, 2001.

2.1.2 PROPIEDADES FÍSICAS

El dióxido de titanio tiene propiedades fundamentales que lo hacen muy útil (5):

- Es una de las sustancias químicas más blancas que existen, refleja prácticamente toda la radiación visible que le llega y mantiene su color de forma permanente.
- Es una de las sustancias con un índice de refracción más alto (2.4 como el diamante) incluso pulverizado o mezclado, es por esto que refleja prácticamente toda la luz, incluso la ultravioleta y la que no refleja la absorbe. Por lo antes mencionado es una sustancia muy opaca, y en cierta medida sirve como protección de la luz solar.

Tabla 2.1. Propiedades físicas del TiO_2 .

Fuente: Torrico, Fuentes, Flores, 2006.

PROPIEDADES FISICAS	
Peso Molecular	79,9 uma
Punto de fusión	~2103 K (1830°C)
Punto de ebullición	~2773 K (2500°C)
Densidad	4,2 x10 ³ kg/m ³
Estructura cristalina	Rutilo
Solubilidad	Insoluble

2.1.3 PROPIEDADES QUÍMICAS

Entre las principales propiedades químicas encontramos las siguientes:

- Es un fotocatalizador muy eficaz acelerando las reacciones químicas provocadas por la radiación luminosa.
- El óxido de titanio (IV) es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. El óxido de titanio (IV) es un anfótero, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría

de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico (4).

2.2 TEORÍA DE BANDAS

Para conocer cómo reaccionan los electrones en un sólido al aplicar un campo eléctrico, surge el modelo de bandas al introducir la forma del potencial de interacción en el interior del sólido que en la teoría el electrón libre se considera constante.

2.2.1 PRINCIPIOS FUNDAMENTALES

Puesto que los átomos del cristal se disponen de manera periódica en el espacio es necesario evaluar el comportamiento de un electrón sometido a un potencial periódico invariable al grupo de traslaciones de la red cristalina. Debido a que las distancias involucradas son del orden de 10^{-08} cm, debe emplearse la mecánica cuántica para estudiar el efecto de la periodicidad del cristal sobre los electrones. Este modelo, que es aplicable a cualquier sólido, se denomina modelo de electrones “casi” libres. (6)

Una vez conocida la estructura de bandas del sólido es necesario conocer la ocupación de cada uno de ellas, es decir, cómo se acomodan los electrones en los niveles de energía. No se debe olvidar que el cristal es infinito y los niveles de energía son discretos, por lo que cada banda de energía podrá acomodar un número limitado de electrones. Así, conocido el número de electrones, cada una de las bandas podrán estar llenas, vacías o parcialmente llenas u ocupadas. Para simplificar el análisis consideramos únicamente aquellas bandas que provienen de niveles de energía más externos o de valencia, es decir, los electrones internos se suponen lo suficientemente ligados a los núcleos como para que no puedan moverse libremente a través del cristal. Las diferentes situaciones permiten clasificar los sólidos de acuerdo con sus propiedades de conducción eléctrica como se muestra en la figura 2.2.

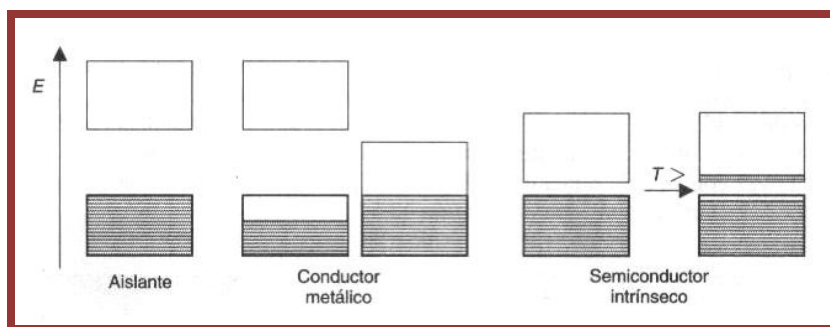


Figura 2.2 Algunos diagramas de bandas de energía y denominación de los sólidos correspondientes atendiendo a sus propiedades conductoras.

Fuente: Bertran Rusca Johan, 2002

El gráfico anterior indica que en un aislante la separación entre la banda de valencia y la banda de conducción es muy grande y esto significa que un electrón en la banda de valencia necesita mucha energía para ser liberado y convertirse en un electrón libre necesario para la conducción. En un conductor las dos bandas están solapadas, no necesitándose ninguna energía para alcanzar la conducción. En un semiconductor la banda prohibida es muy estrecha, o lo que es lo mismo, es muy fácil que un electrón sea liberado y pueda contribuir a la conducción.

2.2.1.1 SÓLIDOS AISLANTES

El sólido se comporta como un *aislante* o, *aislador*, si el número de electrones es tal que las bandas de energía permitidas están llenas y el salto de energía entre bandas es grande, por lo que ningún electrón puede moverse en presencia de un campo eléctrico.

2.2.1.2 SÓLIDOS CONDUCTORES

El sólido actuará como un conductor metálico si una o más bandas están parcialmente ocupadas.

2.2.1.3 SÓLIDOS SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS

En un semiconductor intrínseco la diferencia de energía es muy pequeña (mayor que 1eV), de modo que un ligero aumento de temperatura promociona algunos electrones a la banda de conducción, facilitando el flujo electrónico. Es frecuente hablar de semimetales cuando todas las bandas están ocupadas exceptuando una o dos ligeramente ocupadas o semivacías.

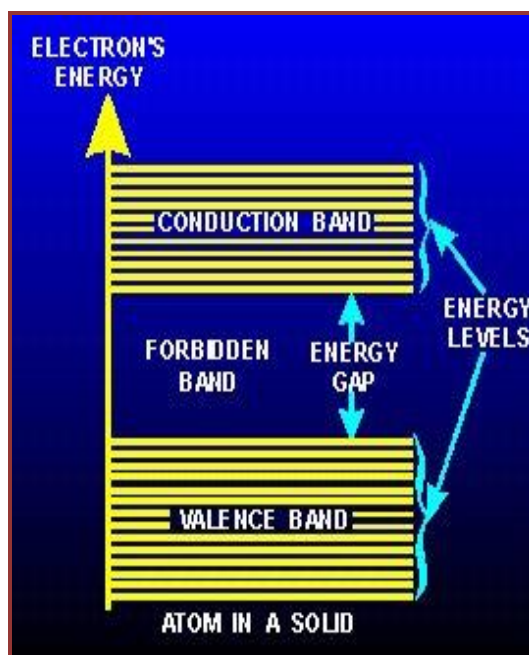


Figura 2.3 Estructura de bandas de un semiconductor.

Fuente: Bertran Rusca Johan, 2002.

2.2.2 BANDA DE VALENCIA

Se denomina banda de valencia al más alto de los intervalos de energías electrónicas (o bandas) que se encuentra ocupado por electrones en el cero absoluto. En semiconductores y aislantes aparece una banda prohibida o *gap* por encima de la banda de valencia, seguida de una banda de conducción a energías aún mayores. En los metales, por el contrario, no hay ningún intervalo de energías prohibidas entre las bandas de valencia y de conducción (7).

2.2.3 BANDA PROHIBIDA (BAND GAP)

La banda prohibida (en inglés *band gap*), es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Está presente en aislantes y semiconductores (8).

La conductividad eléctrica de un semiconductor intrínseco (puro) depende en gran medida de la anchura del gap. Los únicos portadores útiles para conducir son los electrones que tienen suficiente energía térmica para poder saltar la banda prohibida, la cual se define como la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia.

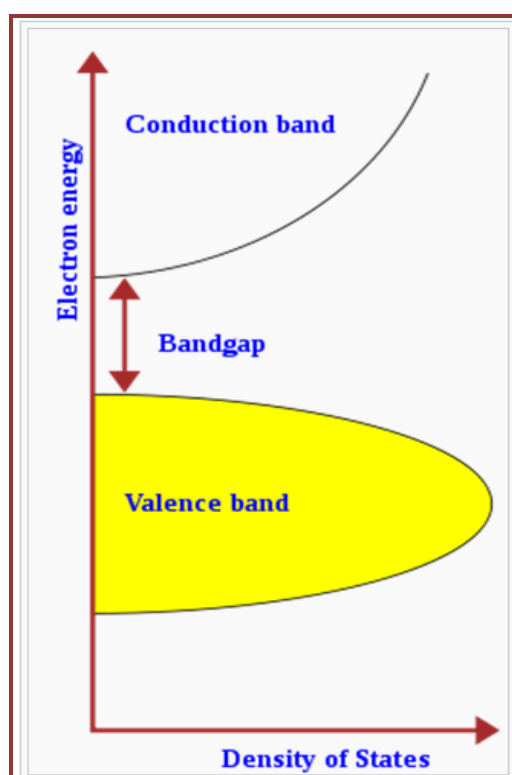


Figura 2.4. Estructura de banda semiconductor.

Fuente: Maury,A.&DeBelie,N, 2010.

2.2.4 BANDA DE CONDUCCIÓN

Es el nivel de energía donde la atracción del núcleo del átomo sobre los electrones es más débil (8). Ese nivel corresponde a la última órbita del átomo la que puede compartir así sus electrones entre el resto de los átomos de un cuerpo permitiendo que se desplacen por el mismo en forma de nube electrónica. Cuando un átomo es excitado empleando corriente eléctrica, luz,

calor, etc., algunos de sus electrones pueden absorber energía, saltar a la banda de conducción y desplazarse de una molécula a otra dentro de un cuerpo. Cada átomo posee un número determinado de electrones girando a su alrededor en diferentes órbitas formando una nube electrónica, sin embargo es sólo la última órbita la que determina el número de valencia o propiedades de conducción que posee cada elemento químico. En cualquier átomo esa última órbita admite solamente un máximo de ocho electrones para completar su estructura atómica y la tendencia de todos es llegar a completarla.

Un átomo con siete electrones en su última órbita (valencia -1, por ejemplo) tiende a atraer el electrón que le falta captándolo de otro átomo que posea uno sólo en su última órbita (valencia +1, por ejemplo). A su vez el átomo que posee entre uno y tres electrones en la última órbita tiende a cederlos a otros átomos que lo requieran para que puedan completar los ocho. Ese mecanismo denominado "regla del octeto" da lugar a la creación de diferentes combinaciones químicas, a la conducción del calor y a la conducción de la corriente eléctrica, de acuerdo con la forma en que sean excitados los átomos.

La conductividad es la propiedad de los átomos de los metales que permite a los electrones que giran en su última órbita o banda de conducción desplazarse por su estructura molecular conduciendo calor o electricidad.

2.3 CATÁLISIS

La catálisis consiste en la alteración de la velocidad de una reacción química producida por la presencia de una sustancia adicional llamada catalizador que no resulta químicamente alterada en el transcurso de la reacción.

2.3.1 GENERALIDADES

La catálisis ha sido catalogada como una tecnología importante en el desarrollo de nuevos procesos químicos benignos con el medio ambiente, puesto que mediante el uso de catalizadores se puede dar lugar a reacciones más eficientes y selectivas que permiten eliminar subproductos y otros compuestos de desecho de las reacciones convencionales y que pueden ser recuperados



del medio de reacción para ser reutilizados. A lo anterior se le suma el hecho de que disminuye el consumo energético del proceso donde se aplique. El campo de aplicación de la catálisis abarca tanto la prevención de la contaminación mediante la elaboración de nuevas rutas catalíticas más limpias, como su eliminación mediante diversos métodos de oxidación que pueden utilizar el catalizador en estado sólido con este fin (5).

2.3.2 CATALIZADOR

La palabra catalizador fue introducida en 1836 por Berzelius para referirse a cualquier sustancia que, sin sufrir transformación alguna, produce un aumento apreciable de la velocidad de una reacción química determinada. Más tarde, Ostwald llevó a cabo un estudio detallado de los mecanismos de las reacciones catalizadas y propuso una clasificación de los mismos. Ostwald propuso varias definiciones de catalizador y finalmente la definición aceptada en 1981 por la IUPAC es la siguiente:

Un catalizador es aquella sustancia que incrementa la velocidad de la reacción sin alterar la energía libre de Gibbs estándar de la misma (6).

Este proceso se denomina catálisis y aquella reacción en la que está involucrado un catalizador se denomina reacción catalizada

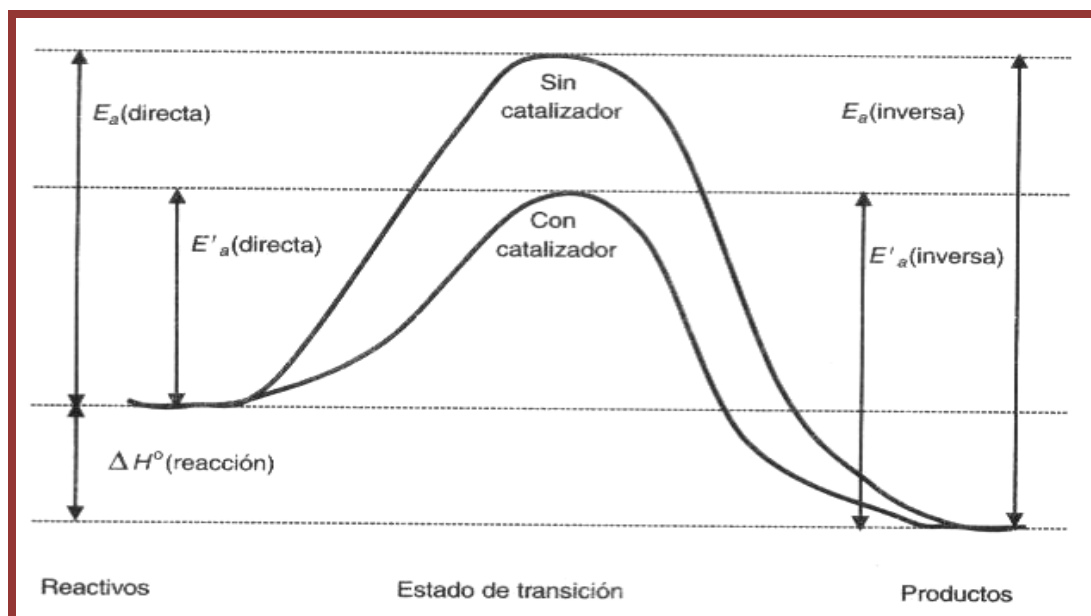


Figura 2.5 Diagrama entálpico en el que se muestra cómo el catalizador hace disminuir la entalpía de activación de la reacción directa en la misma cantidad que para la reacción inversa, por lo que la entalpía global de la reacción permanece inalterada. Puesto que la entropía de reacción permanece también inalterada, el catalizador no altera la posición del equilibrio químico.

Fuente: Bertran Rusca Johan, 2002.

2.3.3 CATÁLISIS HOMOGÉNEA

Si el catalizador se encuentra disperso uniformemente en una disolución gaseosa o líquida se habla de catálisis homogénea.

2.3.4 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Si el proceso catalítico ocurre en una superficie sólida que está en contacto con la disolución gaseosa o líquida se habla de catálisis heterogénea. (6).

2.4. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatálisis heterogénea y otros procesos avanzados de oxidación son buenos ejemplos de la aplicación de la catálisis como tratamiento para la destrucción de contaminantes.

2.4.1 FUNDAMENTOS BÁSICOS

Existe cierta tendencia a heterogeneizar los catalizadores homogéneos. Se trata de combinar las ventajas de la catálisis homogénea (elevada velocidad y selectividad) con la facilidad de recuperación y de reciclado de los catalizadores heterogéneos. La fotocatalisis heterogénea permite la degradación e incluso mineralización de contaminantes orgánicos presentes en el agua o en el aire, básicamente mediante el uso de un semiconductor, una fuente de irradiación y la presencia de oxígeno en el medio de reacción. En la siguiente figura se observa la reacción global (6).

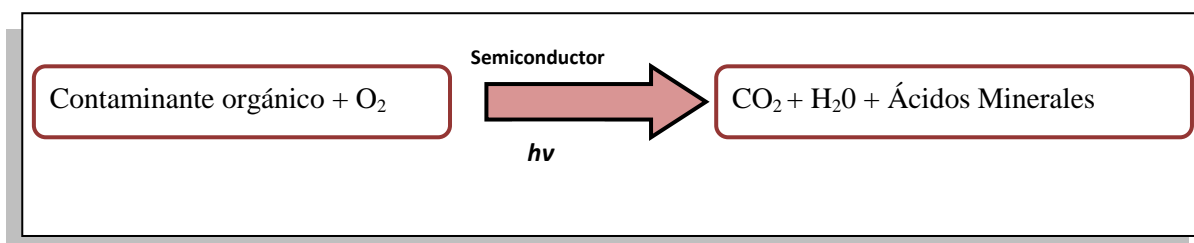


Figura 2.6 Reacción global de fotocatalisis heterogénea.

Fuente: Bertran Rusca Johan, 2002.

Cuando se habla de fotocatalisis se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato. En este caso se habla de fotocatalisis heterogénea porque las fotorreacciones transcurren en la superficie del catalizador, es decir en la interfase líquido-sólido o gas-sólido respectivamente.

Este proceso se basa en la excitación de un sólido fotocatalizador, normalmente un semiconductor de banda ancha sumergido en una solución, mediante la absorción de energía radiante (visible o UV) lo que origina reacciones simultáneas de oxidación y reducción en diferentes zonas de la región interfacial existente entre las dos fases.

2.4.2 MECANISMO DE REACCIÓN

La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares **electrón-hueco** en las partículas del semiconductor. Cuando un fotón incide sobre un semiconductor, y la energía $h\nu$ del fotón iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor, se promueve un electrón (e^-) de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco (h^+) en esta última banda.

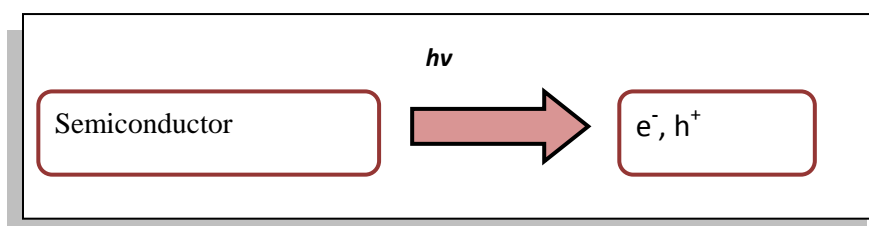


Figura 2.7 Ecuación general del par **electrón-hueco**.

Fuente: Bertran Rusca Johan, 2002.

Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Así mismo, también se desplazan los lugares vacíos (los huecos) que han quedado en la banda de valencia.

La excitación puede ser directa si la absorción se produce sobre el catalizador o indirecta si la absorción se efectúa sobre las moléculas de algún compuesto depositado sobre la superficie de éste, siendo el primer caso el más general y de mayor aplicabilidad y cuyo mecanismo se describe en el siguiente esquema.

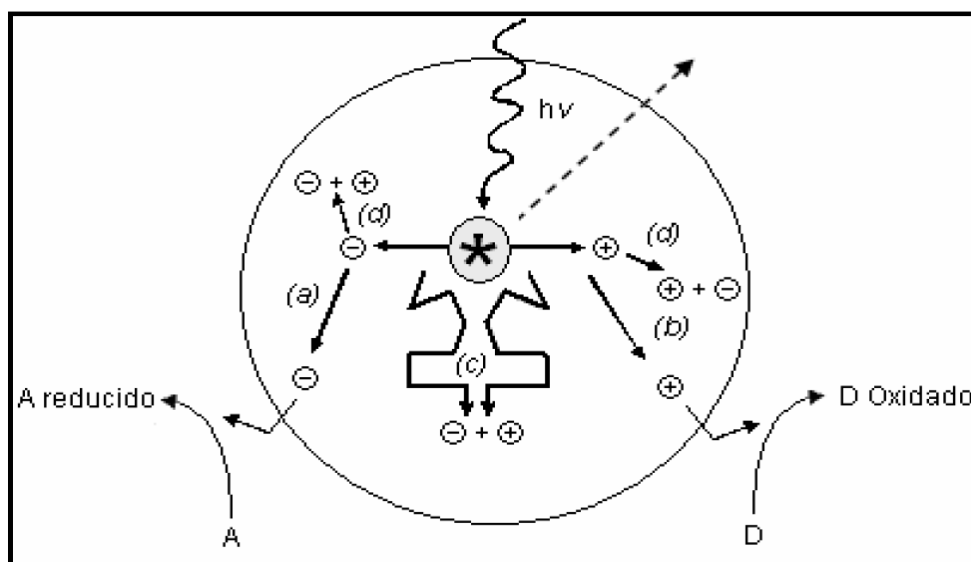


Figura 2.8. Procesos que ocurren en la interfaz *semiconductor-electrolito* bajo iluminación.

Fuente: Bertran Rusca Johan, 2002.

Al absorberse un haz de luz suficientemente energético se crean pares **huevo-electrón** (h^+ , e^-). Ellos deben migrar hacia la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas allí siguiendo diferentes caminos (a y b) en el transcurso de su corto tiempo de vida (dada su inestabilidad), después del cual los pares que no logren reaccionar seguirán un proceso de recombinación acompañado de disipación de energía en forma de calor lo cual puede ocurrir tanto en la superficie como en el seno de la partícula (c y d).

Es importante señalar que la recombinación es perjudicial para la eficiencia del proceso de fotocatalisis dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor.

La captura de un electrón por parte de una especie A genera un anión radical $A^{\cdot-}$ mientras que la captura de un hueco por parte de una especie D genera un catión radical $D^{\cdot+}$. Estos iones radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otros e incluso pueden difundirse desde la superficie del

semiconductor hacia el interior de la solución y participar en la reacción química en el seno de la fase acuosa.

En la aplicación del método al tratamiento de aguas, los huecos fotogenerados pueden oxidar al contaminante por contacto directo de éste con la superficie del catalizador, o pueden reaccionar con especies como el agua dando lugar a la formación del radical $\bullet\text{OH}$, que posteriormente oxidará al contaminante:

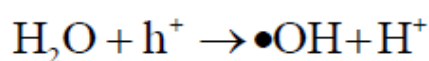


Figura 2.9 Formación del Radical Hidroxilo.

Fuente: Bertran Rusca Johan, 2002.

Al mismo tiempo, los electrones generados reaccionan con algún agente oxidante generalmente el oxígeno dado que el proceso fotocatalítico se lleva normalmente a cabo en ambientes aerobios.

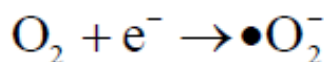


Figura 2.10 Reacción del Catalizador con el Agente Oxidante.

Fuente: Bertran Rusca Johan, 2002.

Como puede deducirse, dado que el proceso completo implica por lo menos una reacción de oxidación y una de reducción es necesario la presencia de ambos tipos de especies: oxidante y reductora.

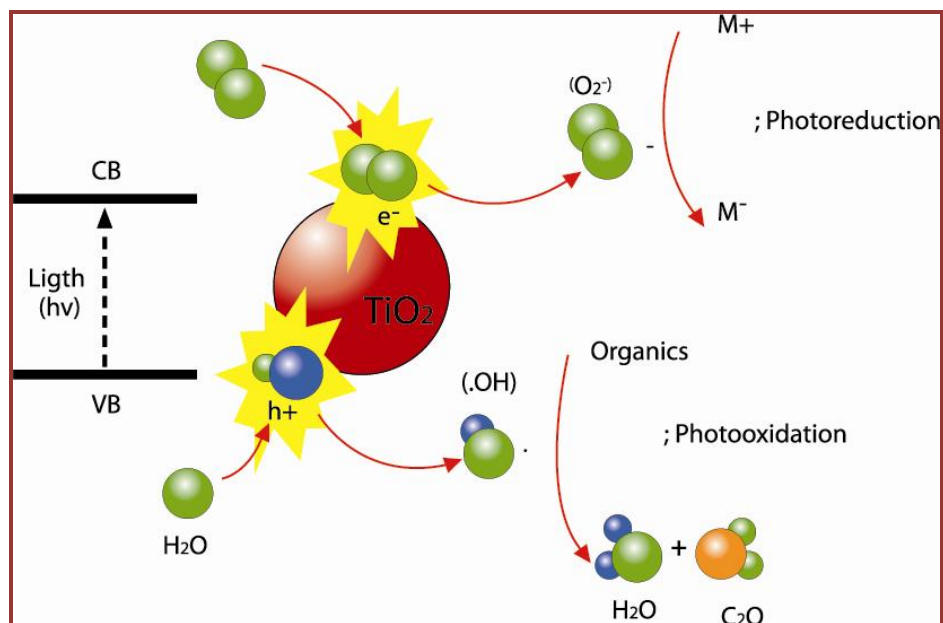


Figura 2.11 Reacción de oxidación y reducción.

Fuente: Bertran Rusca Johan, 2002.

Entre los materiales utilizados como catalizadores, se encuentran: TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , entre otros, los cuales son económicamente asequibles, fácilmente detectables en la naturaleza y pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre (λ mayor a 310 nm), para los cuales se muestran los potenciales de banda en electrolito acuoso a $\text{pH}=0$ en la figura 2.8.

De ellos el más utilizado para aplicaciones ambientales entre otras, es el Dióxido de Titanio TiO_2 , dado que es biológica y químicamente inerte, además de económico y resistente a la corrosión química y la fotocorrosión, oxidando generalmente tanto los compuestos tóxicos iniciales como los intermediarios generados en las reacciones de oxidación y no agota su fotoactividad tras una única utilización (por lo que, idealmente, también puede ser reutilizado durante un largo periodo de tiempo). También está disponible en formas alotrópicas con alta foto-actividad y puede ser colocado como una película fina sobre un soporte sólido.

La estructura cristalina del TiO_2 más estable termodinámicamente es la estructura de rutilo. Sin embargo, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa, que es utilizada de manera habitual para aplicaciones de descontaminación ambiental.

El TiO_2 tiene una estructura electrónica que le permite absorber la componente UV del Sol y transferir con ello un electrón desde su nivel normal (la banda de valencia) a un nivel de mayor energía (la banda de conducción). Se genera así un hueco (h^+) en la estructura electrónica de la banda de valencia, y un electrón (e^-) de alta energía en la banda de conducción. Ambas especies son capaces de difundir hacia la superficie de la partícula y en contacto con el agua se generan los radicales libres oxidantes altamente reactivos que promueven la transformación química de contaminantes como se indicó anteriormente.

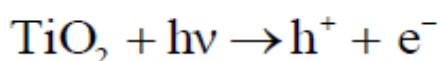


Figura 2.12 Dióxido de titanio en presencia de luz UV.

Fuente: Bertran Rusca Johan, 2002.

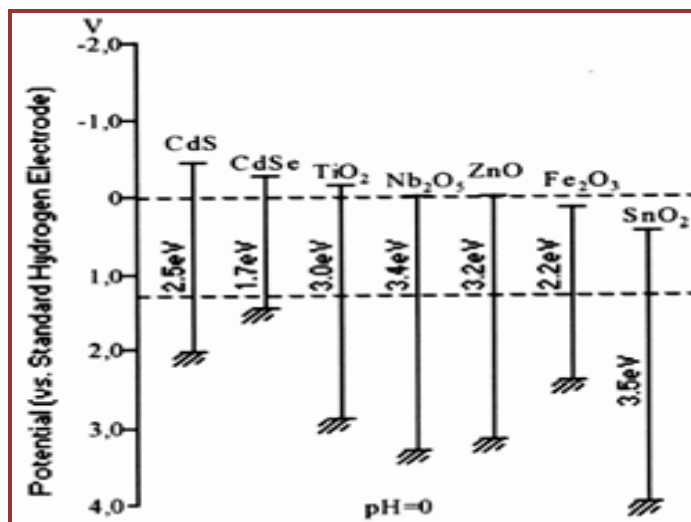


Figura 2.13 Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores.

Fuente: Bertran Rusca Johan, 2002.

Respecto a la respuesta espectral del TiO_2 , cabe mencionar que este material sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UVA) debido a que su salto de banda (transición indirecta) se encuentra entre 3,02 – 3,23 eV, según si su estructura cristalina es, respectivamente, rutilo o anatasa. Por este motivo, el TiO_2 sólo puede aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de la luz solar, que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de $\lambda = 400 \text{ nm}$.

2.5 ACCIÓN DEL TiO_2 SOBRE LOS MICROORGANISMOS

La acción de la radiación ultravioleta cercana (UVN) en bacterias es letal; el cual afecta a nivel de la membrana ocasionando graves daños irreversibles provocando desorden en la permeabilidad celular, descomposición de la pared y efecto microbicida por oxidación de los microorganismos patógenos.

El mecanismo de formación de radicales específicamente hidróxidos radicales $\bullet\text{OH}$ elimina los nutrientes y su sistema reproductor de los microorganismos, eliminando de esta forma su tasa de crecimiento y generando inactivación entre las bacterias. La interacción del dióxido de titanio con las moléculas de agua y oxígeno adsorbidas en la superficie de la partícula, generan en el medio los iones superóxido (O_2^-) y los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) de corta duración y altamente reactivos, que reaccionan con los tejidos externos de microorganismos tales como las bacterias (5).

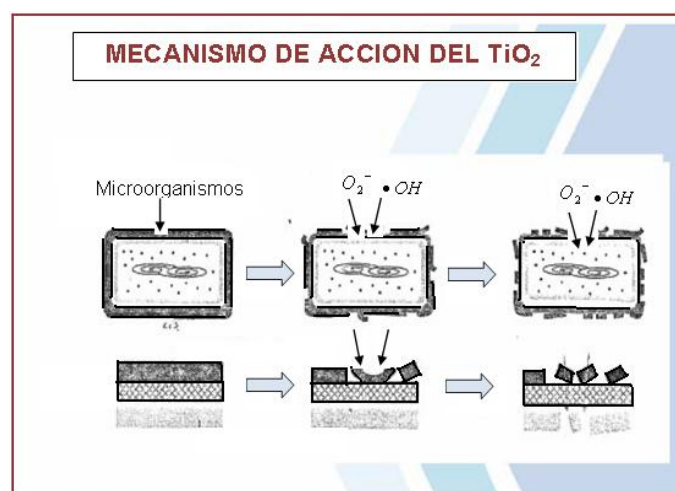


Figura 2.9 Mecanismo de acción del TiO_2 .

Fuente: Torrico, Fuentes, Flores, 2006.

Parte de los pares **hueco-electrón** fotogenerados, se recombinan rápidamente liberando el exceso de energía como calor (recombinación no radiactiva) y como emisión de fotones por luminiscencia, sin reaccionar con el agua y el oxígeno presentes en el exterior de la partícula. Es decir, se ha evidenciado que además del mecanismo de fotocatálisis, es posible generar mutaciones en las bacterias mediante la emisión de radiación en el visible, particularmente a 633 nm para la ***Escherichia coli***, por lo que no se descarta la acción de dicho mecanismo paralelamente con la fotocatálisis, dándose procesos competitivos entre sí.

Las bacterias se caracterizan por su capacidad de generar miles de réplicas idénticas a sí mismas en un intervalo de tiempo muy corto, siempre que las condiciones ambientales sean compatibles con su estructura funcional. Para causar alteraciones significativas en su ADN o en su estructura corporal que conlleven a la detención del proceso de reproducción o del ciclo vital, las técnicas de esterilización convencionales aplican diferentes alternativas, entre ellas, los efectos nocivos de altas presiones, ultrasonido, condiciones de acidez o basicidad y radiaciones ionizantes o no ionizantes.

Las aplicaciones fotocatalíticas basadas en las propiedades del dióxido de titanio abren un amplio campo de investigación que progresivamente ofrece soluciones a aquellas situaciones no cubiertas por las técnicas convencionales de esterilización.

Los esmaltes se caracterizan por ser capas delgadas y continuas con naturaleza física y química de vidrios duros, insolubles e impermeables a líquidos y gases; preparados a partir de mezclas que funden sobre superficies cerámicas y sobre metales.

Las propiedades fotocatalíticas del agente modificador dióxido de titanio se pueden utilizar para generar propiedades bactericidas en esmaltes, induciendo el crecimiento de cristales de anatasa y rutilo en su matriz amorfa

2.6 ÁREAS DE APLICACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO

En la figura 2.10 se muestran las principales áreas de aplicación del dióxido de titanio en procesos fotocatalíticos. En los últimos 10 años la fotocatalisis se ha aplicado cada vez más en el área industrial en relación con el desarrollo de tecnologías para la purificación de agua y aire. En comparación con los procesos tradicionales de oxidación avanzada la tecnología de fotocatalisis se sabe que tiene algunas ventajas, tales como la facilidad de instalación y operación a temperatura ambiente sin necesidad de reprocesos, bajo consumo de energía y por consiguiente costos bajos.

Entre las aplicaciones del dióxido de titanio se pueden citar las siguientes

- Para efectos autolimpiantes.
- Para efectos purificadores de aire.
- Para efectos antibacteriales.
- Para el tratamiento de aguas.
- Para efectos antiempañamiento.

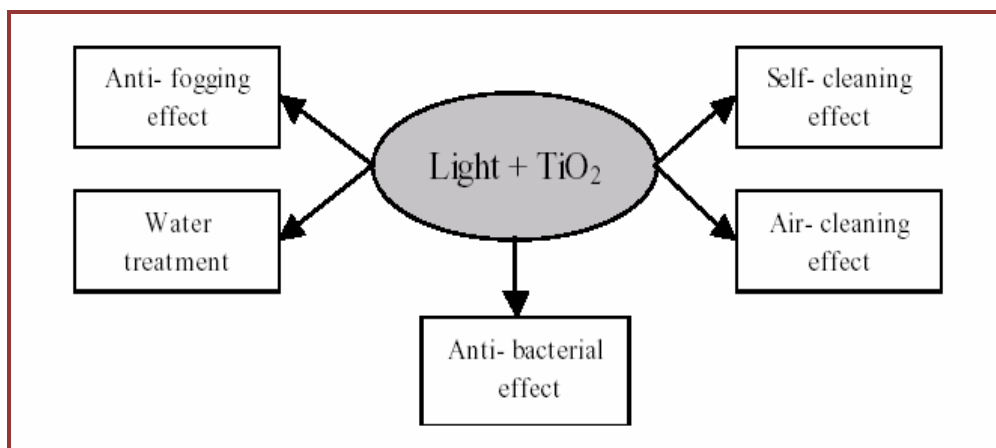


Figura 2.10. Principales áreas de aplicación del dióxido de titanio.

Fuente: Abad Mejía, P. & C.M. Restrepo, 2008.



CAPÍTULO 3

DISEÑO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 3

DISEÑO EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUCCIÓN

El diseño experimental es una herramienta ampliamente utilizada en la actualidad, y es considerada una pieza clave en la ingeniería de la calidad. Su utilización generalizada comenzó en Japón en la década de los sesenta, aunque se debe resaltar que se trata de una técnica desarrollada por Sir **Ronald Fisher** por el año 1935. Este ingeniero agrónomo desarrolló el diseño experimental aplicándolo al campo de la agricultura y en particular a la mejora de la calidad y productividad de cereales y patatas. Fisher continuó elaborando esta técnica junto a **Frank Yates**, desarrollando el estudio a un factor y los diseños factoriales incipientes a dos y tres niveles. En 1946, **Robin L. Plackett** y **J. P. Burman** comienzan a desarrollar los diseños de screening, que consistían en estudiar muchos factores con poco esfuerzo. El Doctor **Genichi Taguchi** propició una evolución de gran envergadura desde el Japón, en base al desarrollo de métodos propios caracterizados por el empleo de las matrices ortogonales. Después de la segunda guerra mundial, Taguchi fue requerido por la Bell Company para solucionar los problemas que habían surgido en las líneas telefónicas existentes entre las islas de Japón, provocados por el ruido en las comunicaciones (9).

El diseño de experimentos permite optimizar la información generada a cerca de un proceso, en relación a los objetivos planteados. En otras palabras, el diseño experimental es la aplicación de métodos científicos para generar conocimiento a cerca de un sistema o proceso. Esta herramienta se ha ido consolidando en la industria actual como un conjunto de técnicas estadísticas y de ingeniería, que permiten lograr la máxima eficacia de los procesos con el mínimo costo. El diseño de experimentos es especialmente útil para crear

calidad desde la fase de diseño del producto y del proceso; pero también permite lograr mejoras sustanciales en procesos ya establecidos (10).

La experimentación científica juega un rol muy importante en el desarrollo de la investigación y del conocimiento científico. Las ciencias parten siempre de problemas que se tienen que resolver y de los cuales se elabora una expectativa, una hipótesis, un sistema de conceptos o una verdadera teoría. Es por esto que a la luz de estos fundamentos conceptuales, la observación es tangible, el experimento es concebido, leído e interpretado. El experimento por si solo no permite entender el mundo o descubrir la realidad, pero si de armonizar y racionalizar las relaciones entre la hipótesis y eventuales hechos, entre teorías y resultados experimentales, y en última instancia, para desarrollar teorías científicas coherentes. Es bajo estas condiciones que un experimento no permite por si solo tener una relevancia científica, ni constituir una fuente absoluta y definitiva de conocimiento; dicho en otras palabras, un experimento adquiere importancia dentro de un contexto, organización y planificación. La realización de medidas experimentales es uno de los elementos característicos en la actividad investigativa. La experimentación, involucra en verdad todas las áreas de la investigación aplicada e industrial y puede abarcar las situaciones más diversas, por ejemplo: desarrollo de nuevos productos, puesta a punto de métodos o procedimientos, calibración de un instrumento analítico, determinación de propiedades moleculares, optimización de la actividad farmacológica de un medicamento, el rendimiento de una reacción química, la síntesis de nuevas moléculas, la calidad reológica de un producto, etc.(11).

3.2 GENERALIDADES DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

El diseño experimental es una técnica científica que nos ayuda a realizar una planificación y análisis de experimentos para obtener información de calidad. Esta información nos permitirá comprobar hipótesis científicas, desarrollar nuevos productos y procesos, comprender de mejor manera un sistema (un procedimiento analítico, un proceso industrial, etc.) y tomar decisiones sobre como optimizarlo y mejorar su calidad, etc. Evidentemente que la

experimentación debe ser planificada cuidadosamente para que proporcione la información buscada. Ejemplos de sistemas experimentales son:

- Una reacción química, cuyo rendimiento (Y) puede ser función, entre otros, del tiempo de reacción (X_1), la temperatura de la reacción (X_2) y el tipo de catalizador (X_3) utilizado. Otras variables que pueden influir son, por ejemplo, la pureza de los reactivos, la limpieza del material, la velocidad de agitación, etc.
- Una separación cromatográfica, donde el tiempo de la separación depende del pH y el porcentaje de modificador orgánico de la fase móvil.
- Un alimento, que generalmente se produce por mezcla en distintas proporciones (X) de sus ingredientes, lo cual da lugar a diferentes caracteres organolépticos (Y).

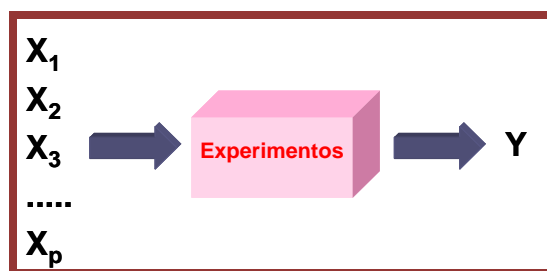


Figura 3.1. Factores, experimentos y respuesta experimental.

Fuente: Todeschini, Ballabio, Consonni, Mauri e Pavan, 2006.

3.3 OBJETIVOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

Tanto por la importancia de las decisiones que se pueden tomar, como por el coste elevado de la experimentación no es adecuado dejar la elección de los experimentos y la evaluación de sus resultados a la mera intuición del experimentador. Es más razonable utilizar una metodología matemática y estadística que indique como planificar (diseñar, organizar) la secuencia de experimentos de una forma óptima, de manera que se minimice el coste de la experimentación y la influencia del error experimental sobre la información buscada. Dicha planificación y análisis es el principal objetivo del Diseño Estadístico de Experimentos. Además, persigue otros objetivos como:

- Obtener un conocimiento inicial sobre un nuevo sistema en estudio. ¿En qué valores de los factores se puede centrar la investigación?
- Determinar la influencia de los factores sobre las respuestas observadas. De entre todos los factores que afectan al proceso, ¿cuales influyen más?, ¿cómo interaccionan entre ellos?
- Optimizar respuestas. ¿Qué valores de los factores proporcionan las respuestas de mayor calidad?
- Determinar la robustez del sistema. ¿Como afectan a la respuesta variaciones no controladas en el valor de los factores?

3.4 VENTAJAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.

1. Elimina el efecto producido por las variables perturbadoras o extrañas, mediante el efecto de aleatorización.
2. El control y manipulación de las variables predictorias clarifican la dirección y naturaleza de la causa.
3. Flexibilidad, eficiencia, simetría y manipulación estadística.

3.5 ETAPAS DE UN DISEÑO EXPERIMENTAL

La metodología de la planificación experimental necesita de algunos pasos que finalizan en la solución del problema en estudio. Esta serie de pasos son necesarios pues de otra forma el problema podría no ser resuelto o bien definido, en otras palabras, presentarse de tal forma que no sea factible una resolución científica eficiente. Los pasos fundamentales en los que se articula la metodología experimental para resolver un problema son:

1. Análisis del problema.
2. Planificación de los experimentos.
3. Ejecución de los experimentos.
4. Tratamiento estadístico de los datos y análisis de resultados.
5. Responder las preguntas planteadas, sea directamente o utilizando un modelo matemático. Si es necesario, regresar a la etapa inicial.

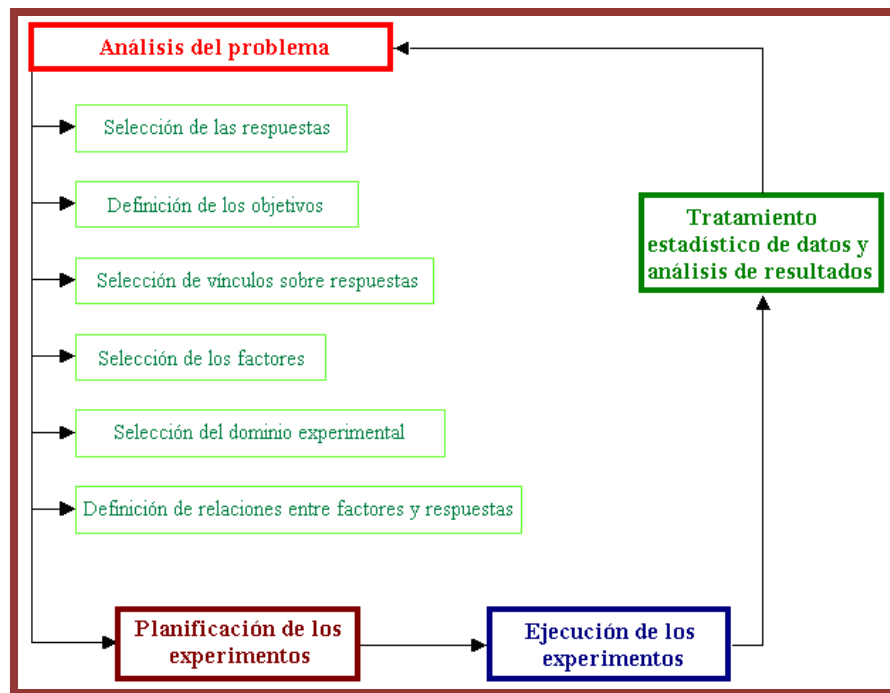


Figura 3.2. Ciclo de resolución de un diseño experimental.

Fuente: Todeschini, Ballabio, Consonni, Mauri e Pavan, 2006.

3.5.1 ANÁLISIS DEL PROBLEMA

Es el primer paso en el ciclo de resolución y consiste en un análisis detallado del contexto conceptual y científico en el que se ubica la actividad a desarrollar. Esta fase se desarrolla antes de efectuar los experimentos; o en otros casos, a la luz de información que proviene de experimentos iniciales. En esta fase será importante tanto la contribución de expertos y no expertos, puesto que éstos últimos permitirán evidenciar aspectos que pueden estar en segundo plano. En esta etapa se debe desarrollar diversos pasos:

1. Definir de la función respuesta.
2. Establecer los objetivos.
3. Definir los vínculos sobre la respuesta.
4. Analizar el sistema estudiado
5. Definir el dominio experimental.
6. Establecer las hipótesis sobre las relaciones entre respuestas y factores.

Como consecuencia del análisis del problema debe surgir una definición clara del objetivo del trabajo. En muchos casos, este objetivo es en realidad una función multi-respuesta, en el sentido que el objetivo final consiste en alcanzar las mejores condiciones que satisfacen simultáneamente todos los objetivos parciales definidos.

3.5.2 PLANIFICACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS

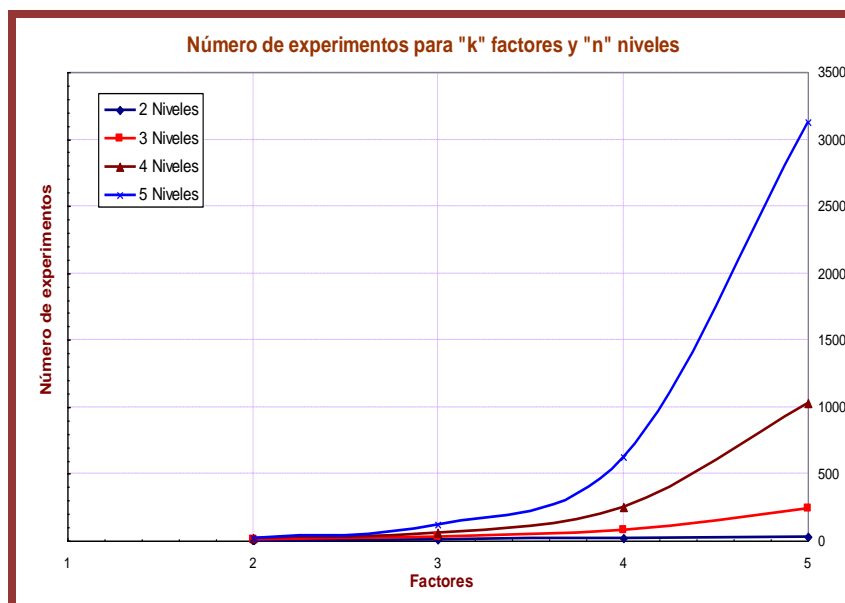
Esta etapa es la verdadera y propia fase en el cual se definen los experimentos que se tienen que realizar. Se trata entonces de elaborar una lista de los experimentos a desarrollar en el laboratorio, especificando el valor que cada factor en estudio debe tener en cada experimento, con la finalidad de medir una respuesta experimental en las condiciones establecidas de los factores, es decir en las condiciones experimentales establecidas.

Para planificar los experimentos existen varias técnicas, cuyas características han sido consolidadas por matemáticos-estadísticos que garantizan la calidad de la experimentación. La selección de la técnica a emplear depende del problema, del objetivo o del tipo de factores a estudiar.

La planificación de los experimentos tiene una importancia crucial para conseguir los objetivos de la investigación. Esto indica, que si la proyección de los experimentos es efectuada sin una técnica adecuada, la información obtenida no será suficiente para alcanzar el objetivo, o en términos matemáticos, los coeficientes de regresión del modelo tendrán una incertidumbre grande, lo que no permitirá que el modelo sea útil, consecuentemente no se podrán encontrar las condiciones óptimas.

Tabla 3.1. Número de experimentos para n niveles y k factores.
Fuente: Todeschini, Ballabio, Consonni, Mauri e Pavan, 2006.

Factores	Niveles					
	2	3	4	5	6	7
2	4	9	16	25	36	49
3	8	27	64	125	216	343
4	16	81	256	625	1296	2401
5	32	243	1024	3125	7776	16807
6	64	729	4096	15625	46656	117649
7	128	2187	16384	78125	279936	823543
8	256	6561	65536	390625	1679616	5764801
9	512	19683	262144	1953125	10077696	
10	1024	59049	1048576	9765625	60466176	


Figura 3.3. Número de experimentos para n niveles y k factores.
Fuente: Todeschini, Ballabio, Consonni, Mauri e Pavan, 2006.

3.5.3 EJECUCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS

Esta fase consiste en la realización efectiva de los experimentos planificados. En la ejecución de los experimentos es absolutamente necesario atenerse a los procedimientos estándares, de tal forma se trata de evitar que la variación relevante de la medida experimental dependa también de cómo el experimentador ha procedido al momento de efectuarla. El objetivo de un procedimiento estandarizado es el de reducir el error experimental y obtener la máxima repetibilidad y reproducibilidad; para tal efecto es importante randomizar los experimentos de la lista de planificación.

3.5.4 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE DATOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el diseño experimental, el tratamiento de los datos consiste en utilizar los métodos de regresión, con referencia particular a la regresión de mínimos cuadrados multivariantes (**Ordinary Least Squares, OLS** o **Multiple Linear Regresión, MLR**). En este contexto, los métodos de regresión permiten calcular los coeficientes de regresión de una relación (sea lineal o cuadrática) entre la respuesta o respuestas experimentales y los factores en estudio, utilizando los valores obtenidos de las medidas experimentales realizadas.

El análisis estadístico de resultados obtenido del modelo de regresión permite a través de los coeficientes de las variables, obtener toda la información necesaria para evaluar la importancia de los factores en el modelamiento del sistema. El papel de los coeficientes de regresión tiene una importancia relevante en la primera fase del trabajo (etapa de screening) por cuanto permite seleccionar los factores realmente significativos para la respuesta experimental estudiada, y poder eliminar definitivamente los factores poco influyentes sobre la misma respuesta.

3.6 ESCALADO DE LAS VARIABLES

Los factores que definen las condiciones experimentales son variables definidas en sus unidades de medida en base a la selección del experimentador. Así, una temperatura podrá ser definida en grados centígrados o grados kelvin, una concentración en porcentaje o partes por millón, o cualquier otra unidad de medida de concentración.

De esta manera, los números que representan cada variable serán diversos y dependerán de la unidad de medida y de la escala preestablecida. Los parámetros estadísticos calculados para cada variable dependerán también de la unidad de medida y entonces serán útiles para realizar comparaciones entre variables.

Por esta razón, muchos métodos estadísticos requieren que las variables sean representadas en escala y que entre ellas sean homogéneas para consentir una comparación entre las mismas y que tengan igual importancia a priori en el análisis realizado. Una de las razones por las que se recurre al escalado de las variables de los factores en el diseño experimental es para proporcionar homogeneidad en los coeficientes del modelo vinculados, de los factores y de los intervalos de variación para cada uno.

El escalado de las variables independientes se realiza para evitar el efecto preponderante de aquellas variables descritas con valores muy grandes. En la regresión univariante no existe este problema, pero en la regresión multivariante es un problema muy difundido.

En el diseño factorial se aplica un escalado de rango, es decir todas las variables naturales se transforman en variables codificadas con una variación homogénea, aplicando la siguiente fórmula:

$$X' = 2 \cdot \frac{X - X_{MIN}}{X_{MAX} - X_{MIN}} - 1 \quad (3.1)$$

$$-1 \leq X' \leq +1 \quad (3.2)$$

X_{MAX} = valor máximo de cada variable

$X' = +1$

X_{MIN} = Valor mínimo de cada variable

$X' = -1$

Este tipo de escalado de variables permite una mayor facilidad de interpretación de los factores, debido a que el coeficiente calculado del modelo está directamente relacionado con la importancia de los factores. La información obtenida no tiene influencia con la unidad de medida con que se expresa las diferentes variables.

3.7 DISEÑO FACTORIAL A DOS NIVELES Y “K” FACTORES

Un diseño experimental común es aquel en el que todas las variables de entrada se ponen a dos niveles cada una. Estos niveles se llaman “Alto” y “Bajo” o “+1” y “-1”, respectivamente. Un diseño con todas las posibles combinaciones de las variables de entrada en los niveles alto/bajo se denomina un plan o diseño experimental factorial completo a dos niveles.

Si tenemos k factores, cada uno colocado a 2 niveles, un diseño experimental factorial completo tiene 2^k experimentos.

Tabla 3.2. Matriz del diseño a dos niveles para 1, 2, 3 y 4 variables.

Fuente: Todeschini, Ballabio, Consonni, Mauri e Pavan, 2006.

n. exp.	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
1	—	—	—	—
2	+	—	—	—
3	—	+	—	—
4	+	+	—	—
5	—	—	+	—
6	+	—	+	—
7	—	+	+	—
8	+	+	+	—
9	—	—	—	+
10	+	—	—	+
11	—	+	—	+
12	+	+	—	+
13	—	—	+	+
14	+	—	+	+
15	—	+	+	+
16	+	+	+	+

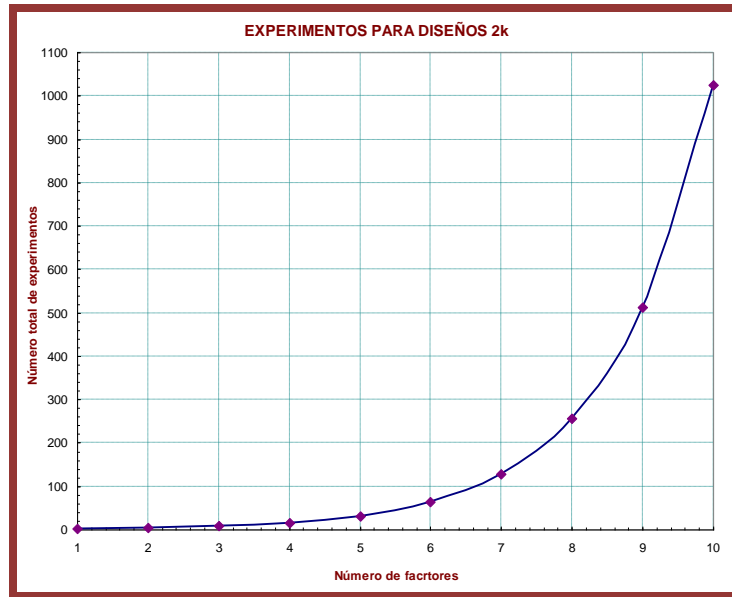


Figura 3.4. Experimentos para un diseño factorial a dos niveles y k factores.

Fuente: Todeschini, Ballabio, Consonni, Mauri e Pavan, 2006.

Como se muestra en la tabla anterior, cuando el número de factores es igual o mayor a 5, un diseño factorial completo requiere un elevado número de experimentos. En estos casos se recomienda la utilización de técnicas experimentales, tales como: diseños factorial fraccionarios (12) o diseños de Plackett-Burman (13).

3.7.1 DESCRIPCIÓN

Considerando el diseño experimental factorial completo a dos niveles para tres factores, es decir un plan experimental 2^3 ; esto implicaría la ejecución de ocho experimentos (sin contar las réplicas al punto cero). Gráficamente podemos representar este diseño 2^3 por el cubo mostrado en Figura 3.5. La dirección de las flechas muestra la dirección de aumento de los factores. Los números de las esquinas de referencia del cubo muestran el orden normal de los experimentos.

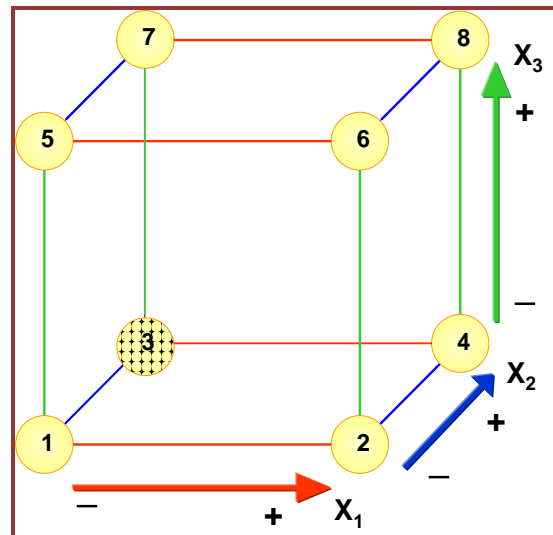


Figura 3.5. Representación de un diseño factorial completo a dos niveles y tres factores.

Fuente: Todeschini, Ballabio, Consonni, Mauri e Pavan, 2006.

Un diseño factorial completo a 2 niveles y 3 factores tiene la siguiente matriz del diseño en la forma tabular, la cual viene derivada del grafico anterior:

Tabla 3.3. Matriz del diseño para dos niveles y 3 factores.

Fuente: Hurtado, Zúñiga, 2010.

Exp	X_1	X_2	X_3	Y
1	-1	-1	-1	Y_1
2	1	-1	-1	Y_2
3	-1	1	-1	Y_3
4	1	1	-1	Y_4
5	-1	-1	1	Y_5
6	1	-1	1	Y_6
7	-1	1	1	Y_7
8	1	1	1	Y_8

A partir de la matriz del diseño se construye la matriz del modelo, en la cual se adicionan columnas, donde se colocan la intercepta, las interacciones de dos, tres o n número de variables independientes que están siendo estudiadas:

Tabla 3.4. Matriz del modelo para dos niveles y 3 factores.

Fuente: Hurtado, Zúñiga, 2010.

Exp	I	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	Y
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	Y ₁
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	Y ₂
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	Y ₃
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	Y ₄
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	Y ₅
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	Y ₆
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	Y ₇
8	1	1	1	1	1	1	1	1	Y ₈

3.8 CÁLCULO DEL MODELO DE REGRESIÓN

Una vez ejecutados los experimentos y medidas la o las respuestas, se tiene que calcular el modelo que brinda la información necesaria para la toma de decisiones. Se utiliza entonces la matriz del diseño (X) y el vector respuestas (Y).

$$Y = X \cdot b + e \quad (3.3)$$

En forma matricial:

$$\begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \\ Y_4 \\ Y_5 \\ Y_6 \\ Y_7 \\ Y_8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_{12} \\ b_{13} \\ b_{23} \\ b_{123} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \\ e_7 \\ e_8 \end{bmatrix}$$

El cálculo de los efectos puede realizarse mediante diferentes algoritmos. Se presentará a continuación el método de regresión de mínimos cuadrados ordinarios (**Ordinary Least Squares, OLS**) (14):

$$b = X^T \cdot X^{-1} \cdot X^T \cdot Y \quad (3.4)$$

La expresión $X^T.X^{-1}$ se conoce como la matriz de dispersión, la cual proporciona información acerca del error de los coeficientes a priori, es decir, de planificación experimental. El diseño factorial tiene la ventaja de presentar los errores más bajos de planificación, respecto a otros métodos que existen.

$$X^T.X^{-1} = \begin{bmatrix} 1/8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/8 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/8 \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

La matriz de dispersión, contiene a lo largo de la diagonal los coeficientes multiplicativos que, multiplicados por el error experimental proporcionan el valor de la varianza de los coeficientes del modelo. Como se puede observar, en el caso de los diseños factoriales, la contribución a la incertidumbre de los coeficientes causados de cómo se ejecutan los experimentos es igual para todos los factores y las interacciones, y vale $1/n$, donde n es el número de experimentos. Los elementos fuera de la diagonal son los coeficientes multiplicativos del error experimental para el cálculo de la covarianza entre los coeficientes de factores diversos. Esta característica de los diseños factoriales esta ligada a la ortogonalidad de los factores y de las interacciones. De esta forma, utilizando los diseños factoriales la incertidumbre sobre los coeficientes es la misma para todos los coeficientes y la mínima posible.

3.9 DETERMINACIÓN DE LOS EFECTOS SIGNIFICATIVOS

Una vez calculados los efectos de los factores, el objetivo fundamental se convierte en evaluar cuales son los efectos relevantes para la respuesta y si estos pueden ser razonablemente considerados como no influyentes. En otras palabras, esto significa definir que factores o interacciones contribuyen a

modelar la función respuesta. Utilizando las variables o interacciones significativas se puede construir sucesivamente un modelo matemático que permitirá explicar la función respuesta.

Este objetivo se lo puede conseguir mediante la obtención del error experimental a través de replicas, ya sea al punto central o replicando los mismos experimentos. En ausencia de una evaluación del error experimental, se puede estimar los coeficientes (factores) que son diferentes de cero, utilizando los gráficos de probabilidad normalizada (normal probability plots) o el método de Lenth (13).

3.9.1 ERROR EXPERIMENTAL

El error experimental (15) es una cantidad que juega un papel relevante en todas las metodologías de investigación experimental. A más de su significado intrínseco que va de la mano a la precisión de las medidas experimentales, entre las diversas expresiones que definen la calidad de la experimentación, se tiene: el cálculo de los intervalos de confianza de los coeficientes de regresión y de las respuestas calculadas por un modelo de regresión. El primer aspecto resulta fundamental en la fase inicial de la planificación (screening) donde el objetivo principal es evaluar la relevancia de los factores inicialmente tomados en consideración con un número pequeño de experimentos. Evidentemente todos los coeficientes de regresión relativos a los efectos no relevantes tendrán valores inferiores al error experimental.

3.9.2 NORMAL PROBABILITY PLOTS

Si se considera que la respuesta obtenida sea totalmente casual; es decir, que ningún factor influya en modo sistemático la respuesta medida, los efectos calculados resultarían distribuidos según una distribución normal centrada en el valor cero.

Los gráficos de probabilidad normal (Half-Normal Plot) (16) se construyen modificando la escala de las ordenadas en modo que la curva sigmoide se

transforme en una recta. Esto se obtiene reportando sobre las ordenadas, no la probabilidad porcentual, sino el valor de Z correspondiente a la probabilidad deseada, donde Z es la variable estandarizada de la función de distribución normal de probabilidad. Dado un cierto número de valores que se suponen tomados de una distribución normal, representándoles sobre este plano, se espera de encontrar alineamiento sobre una recta.

Se supone de tener 10 valores tomados de una población distribuida normalmente, inicialmente estos se deben ordenar de forma creciente. Sucesivamente se considera que siendo el número de objetos igual a 10 ($n=10$), se puede esperar que el primer elemento (el más pequeño) represente el primer 10% de la probabilidad acumulada. De hecho la probabilidad de obtener este valor es 1/10 del total. Se puede entonces representar el primer intervalo del 10% de probabilidad asignando al punto intermedio de este intervalo (es decir el 5%) el valor del primer elemento. En modo similar se opera para el segundo elemento que se puede considerar representado del segundo intervalo del 10%, su probabilidad es el 20% y su valor puede ser representado en el punto correspondiente al 15%. En general, la probabilidad asociada al i-ésimo efecto (según el orden creciente) es:

$$p_i = \frac{100\% \ i - 0.5}{p} \quad (3.6)$$

Donde p es el número total de efectos calculados, excluido la media.

Si los valores obtenidos pertenecen a una distribución normal, representados en el modo tradicional si dispondrían según una curva sigmoideal, mientras que sobre un gráfico normalizado de probabilidad los mismos puntos se dispondrían, como ya se indicó, sobre una recta. La ventaja de verificar la presencia de una línea recta consiste en el hecho que la linealidad puede ser evaluada con una regla. Los puntos que están fuera de la recta son los puntos particulares (anormales), es decir que no pertenecen a la distribución normal.

Si los valores obtenidos fueran los efectos calculados, los puntos fuera de la recta representarían efectos anómalos, no distribuidos normalmente alrededor del cero, entonces son efectos significativos (significativamente diversos de cero). El procedimiento para construir un “normal probability plot” en la evaluación de los efectos de los factores se puede sintetizar en los siguientes pasos:

1. Ordenar de forma creciente los efectos calculados, excluyendo la media (intercepta). En el caso del Half-Normal Plot, antes de ordenar los coeficientes, se los coloca en valor absoluto.
2. Contar el número n de efectos calculados
3. Dividir el intervalo $[0-100]$ en un intervalo de igual longitud $(100/p)$
4. Representar el punto de medio del primer intervalo contra el efecto más pequeño, entonces representar el punto de medio del segundo intervalo contra el segundo efecto en orden creciente, y así sucesivamente. En el eje de las abscisas se grafica el valor del efecto, mientras en el eje de las ordenadas se grafica el valor de la probabilidad acumulada correspondiente a la probabilidad del punto medio del intervalo considerado.

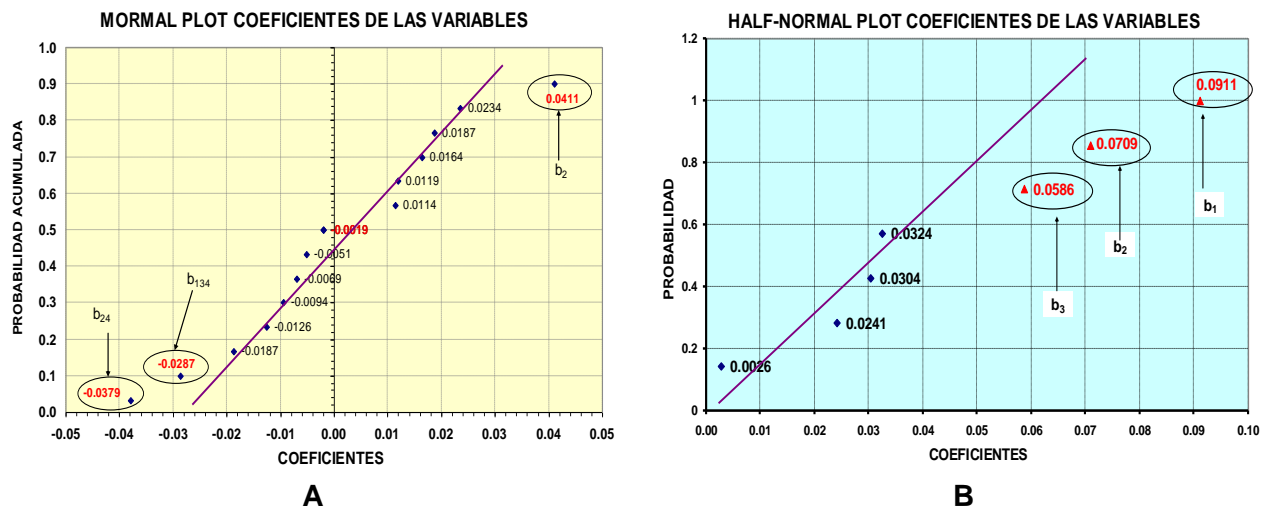


Figura 3.6. Normal Probability Plots: a) Normal Plot. b) Half-Normal Plot.

Fuente:Hurtado, Zúñiga, 2010.

La ventaja del Half-Normal Plot sobre el Normal Plot, es que siendo todos los datos del Half-Normal Plot positivos, la recta se origina en el punto (0,0) por lo que es más fácil detectar la tendencia de los efectos no significativos.

3.10 OPTIMIZACIÓN

Los diseños factoriales típicos para los problemas de screening preliminar de los factores relevantes se los consciente para realizar un número mínimo de experimentos suficientes para calcular la importancia o no de cada factor inicialmente considerado, sea únicamente a nivel de efectos principales (diseños de Plackett-Burman) o de efectos principales e interacciones (diseños factoriales). En muchos casos, la solución del problema necesita un modelo más detallado del sistema en estudio. Una primera razón en la búsqueda de una solución optimal es de encontrar las condiciones que corresponden a un mínimo o a un máximo de la respuesta en estudio. La segunda razón radica en la búsqueda de un modelo cuantitativo los que dan mayor detalle para identificar las relaciones entre la respuesta estudiada y los factores relevantes que describen el sistema.

Desde el punto de vista matemático, esto significa introducir en el modelo al menos los términos cuadráticos de los factores en estudio. La presencia de los términos cuadráticos permite construir curvas de segundo orden visualizables; por ejemplo, superficies de respuesta. Los diseños experimentales que permiten afrontar el problema de la optimización son principalmente los diseños centrales compuestos, diseños de máxima pendiente, de Box-Behnken (17) y los diseños de Doherelet (18).

3.10.1 MÉTODO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

Las superficies de respuesta (19) se utilizan para determinar un punto óptimo. Adicionalmente, es una buena alternativa gráfica que muestra la relación entre las diferentes variables experimentales y la respuesta. Para poder determinar un óptimo es necesario que la función polinomial contenga términos cuadráticos.

$$Y = b_0 + \sum b_j X_j + \sum b_{jk} X_j X_k + \sum b_{jj} X_j^2 \quad (3.7)$$

Para la construcción de superficies de respuesta, el método más utilizado es el diseño central compuesto completo, el cual está constituido de tres partes:

1. Un diseño factorial completo.
2. Uno o más experimentos al punto central.
3. Experimentos simétricamente distribuidos respecto a los ejes de los factores a una distancia $\pm \alpha$ del centro.

$$\alpha = n_F^{1/4} \quad (3.8)$$

Donde “ n_F ” es el número de experimentos del diseño factorial, en el caso del diseño 2^3 , será 8 experimentos.

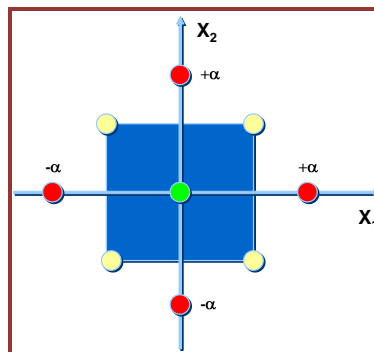


Figura 3.7. Esquema de un diseño central compuesto a 2 niveles y 2 variables.

Fuente: Lundstedt, Seifert, Abramo, Thelin, Nyström, Pettersen and Bergman 1998.

Del gráfico anterior se deriva la matriz del modelo que permitirá obtener mediante regresión de mínimos cuadrados multivariante el polinomio que representa el comportamiento de las variables y define un gráfico o superficie de respuesta polinomial.

Tabla 3.5. Matriz del modelo para un diseño central compuesto a 2 niveles y 2 variables

Fuente: Lundstedt, Seifert, Abramo, Thelin, Nyström, Pettersen and Bergman 1998.

Exp	X_1	X_2	$X_1 X_2$	X_1^2	X_2^2	Y
1	-1	-1	1	1	1	Y_1
2	1	-1	-1	1	1	Y_2
3	-1	1	-1	1	1	Y_3
4	1	1	1	1	1	Y_4
5	0	0	0	0	0	Y_5
6	-1.414	0	0	1.999	0	Y_6
7	1.414	0	0	1.999	0	Y_7
8	0	-1.414	0	0	1.999	Y_8
9	0	1.414	0	0	1.999	Y_9

Para elaborar la gráfica de superficie de respuesta se puede recurrir a varios programas, entre ellos los más relevantes son: **MatLab**, **Statistica**, **Modde**, **Statgraphics Centurion**, **Minitab**, **XIStat-3DPlot**, entre otros; obteniéndose figuras como la que se muestra a continuación.

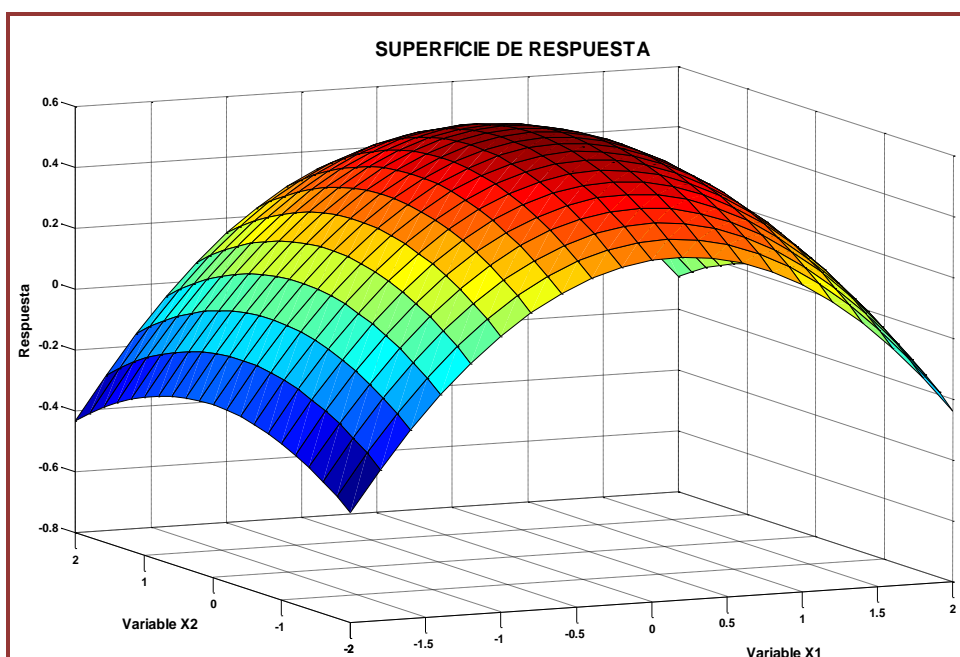


Figura 3.8. Modelo de superficie de respuesta cuadrático.

Fuente: Hurtado, Zúñiga, 2010.

3.10.2 MÉTODO DE LA MÁXIMA PENDIENTE

El método de la máxima pendiente (12) se basa en la pendiente de la superficie de respuesta, asumiendo un modelo lineal. Ésta se obtiene evaluando los

incrementos asignados a cualquier variable en modo de maximizar la respuesta.

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j \quad (3.9)$$

$$y + \Delta y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \Delta x_j \quad (3.10)$$

$$\Delta y = \sum_{j=1}^k b_j \Delta x_j \quad (3.11)$$

Para obtener el máximo incremento Δy , cualquier variable x_j debe ser modificada por un incremento Δx_j proporcional al coeficiente b_j :

$$\Delta x = b.k \quad (3.12)$$

$$\begin{bmatrix} x_1' \\ x_2' \\ \dots \\ x_j' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_j \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \dots \\ \Delta x_j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_j \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_j \end{bmatrix} .k \quad (3.13)$$

El método de la máxima pendiente resulta muy eficiente incluso cuando se requiere optimizar muchas variables al mismo tiempo. Como desventajas del método se tiene que la solución no es invariante al escalado de las variables y los valores de óptimo son cercanos a la solución optimal absoluta.



CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA DE EXPERIMENTACIÓN

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA DE EXPERIMENTACIÓN

4.1 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

El presente trabajo investigativo ha buscado estudiar la aplicación del dióxido de titanio en piezas cerámicas, con el objetivo de evaluar su capacidad autolimpiante al reducir la carga de microorganismos. El dióxido de titanio se fijó en la placa por acción de la temperatura y posteriormente se aplicó un cultivo de concentración conocida del microorganismo en estudio, para luego ser sometida a la acción de luz ultravioleta. El conteo de colonias de coliformes efectuado después del tiempo de la reacción ha permitido determinar la eficacia del agente en la autodesinfección.

Antes de iniciar la experimentación se efectuaron pruebas preliminares para verificar la reacción de oxido-reducción del dióxido de titanio en presencia de la luz, empleando como compuesto orgánico azul de metileno.

4.2 PRUEBAS PRELIMINARES CON AZUL DE METILENO

Luego de la fijación térmica del dióxido de titanio sobre las piezas cerámicas se procedió a colocar una solución de azul de metileno en dos superficies delimitadas, la primera con dióxido de titanio y la segunda superficie que no contenía dióxido de titanio la cual actuó como blanco.

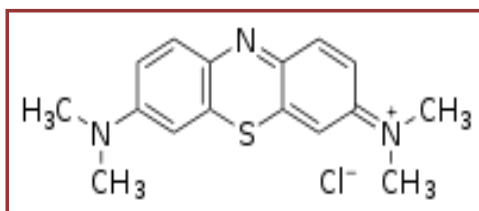


Figura 4.1 Estructura molecular del azul de metileno.

Fuente: <http://www.scielo.org.co>; 18, 06,2010.

La respuesta medida fue la lectura del barrido de absorbancia de la solución de azul de metileno en el espectrofotómetro, la primera al tiempo cero y las siguientes lecturas se efectuaron en intervalos de 15 minutos. En el gráfico expuesto a continuación se puede observar la respuesta espectral en función de la reducción del azul de metileno debido a la acción del dióxido de titanio en presencia de la luz, con lo que se verifica la reacción fotocatalizada y es un indicativo que podrá reducir otros compuestos orgánicos.

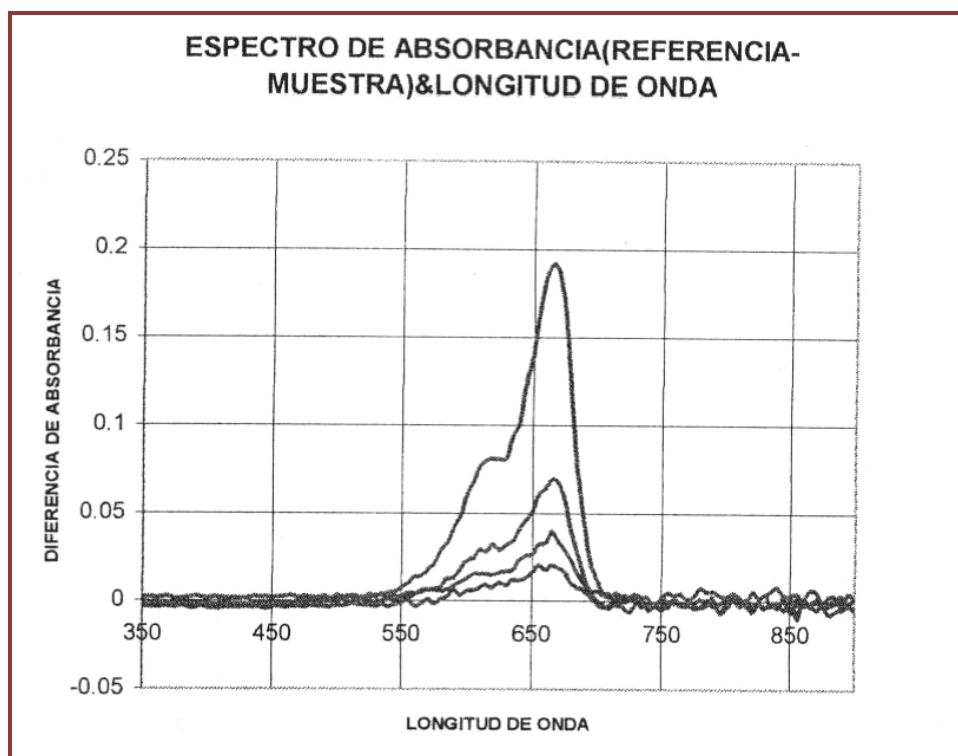


Figura 4.2 Diferencia entre los espectros de absorbancia entre la muestra y el blanco.

Fuente: Hurtado, Zúñiga, 2010.

En el eje de abscisas se encuentra la longitud de onda y para los valores que se hallan en el eje de ordenadas se calculó la diferencia entre la lectura de absorbancia de la muestra que estuvo en contacto con la superficie tratada con el dióxido de titanio y la lectura de absorbancia del blanco. Con lo que se verifica el desarrollo de la reacción fotocatalizada del TiO_2 .

En el siguiente gráfico se han tomado únicamente los picos de los espectros de absorbancia de la figura 4.2, para mostrar la reducción del azul de metileno con respecto al tiempo.

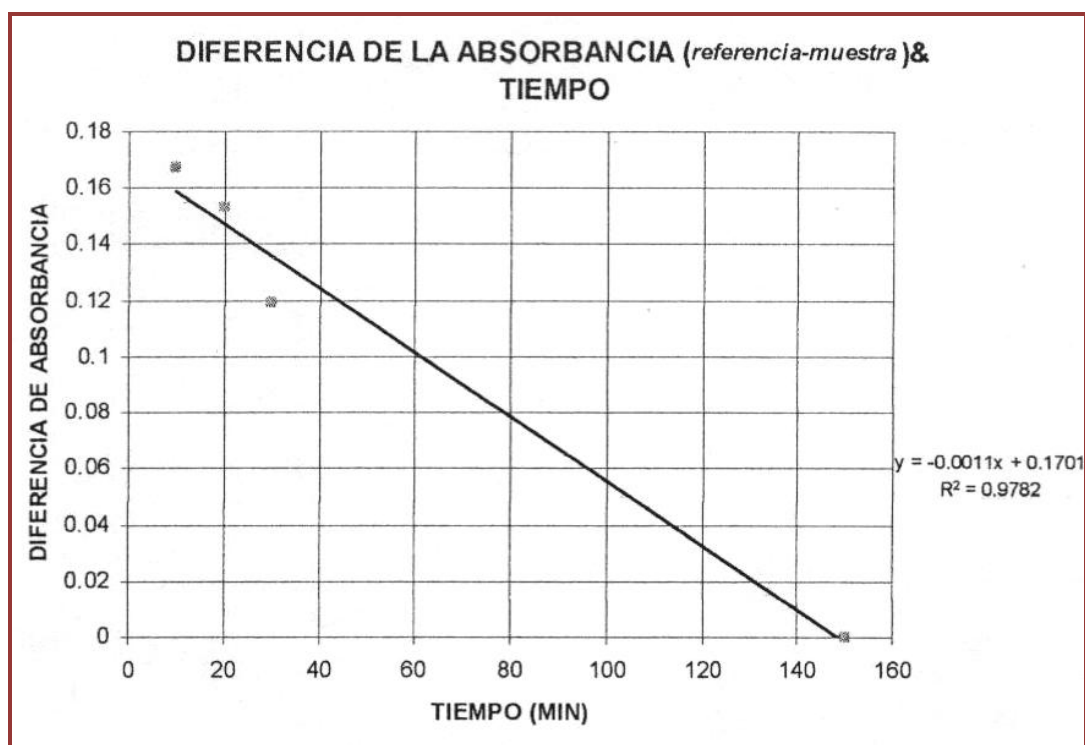


Figura 4.3 Reducción del azul de metileno con respecto al tiempo.

Fuente: Hurtado, Zúñiga, 2010.

4.3 DEFINICIÓN DE LAS VARIABLES A ESTUDIAR

Se han establecido tres variables a ser estudiadas en la etapa de screening con el objetivo de evaluar su influencia sobre la respuesta (medida como capacidad de reducción de microorganismos). Estos factores corresponden a:

- Espesor de la capa de TiO_2 sobre las piezas.
- Temperatura de fijación del TiO_2 .
- Tiempo de fijación.

Las condiciones de experimentación se describen en la siguiente tabla.

Tabla 4.1 Valores de las condiciones experimentales naturales.

Fuente: Hurtado, Zúñiga, 2010.

ID	VARIABLE	UNIDAD	NIVEL BAJO (-1)	NIVEL ALTO (+1)
X ₁	ESPESOR CAPA TiO ₂	μm	1.06	1.12
X ₂	TEMPERATURA DE FIJACION	°C	800	900
X ₃	TIEMPO DE FIJACION	min	300	360

El valor mínimo de temperatura se determinó tomando en cuenta la adecuada fijación del dióxido de titanio en el esmalte, mientras que para establecer el valor máximo se consideró trabajar a una temperatura que no modifique la estructura cristalina del rutilo.

4.4 CONSTRUCCIÓN DE LA MATRIZ DE DISEÑO

Considerando los tres factores que se han seleccionado para estudiarlos, se ha optado por aplicar un diseño experimental factorial completo a dos niveles, es decir, 2³; el cual indica que se deberá realizar 8 experimentos. La matriz del diseño se muestra a continuación:

Tabla 4.2 Matriz del diseño.

Fuente: Hurtado, Zúñiga, 2010.

EXP.	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1

4.5 PROCESO DE EXPERIMENTACIÓN

Para la ejecución experimental se ha seguido las etapas que se detallan a continuación. Posterior a éstas, se realiza la medición de la respuesta experimental.

4.5.1 PREPARACIÓN DE LA PASTA DE TiO_2

Para preparar la pasta de TiO_2 que se va a colocar sobre el esmalte de las piezas cerámicas, se debe previamente colocar el reactivo en una mufla a la temperatura de 100°C , para mantenerlo libre de humedad y que ésta no influya en el peso real que se requiera.

Posteriormente se coloca el dióxido de titanio en un desecador para que se enfríe y no absorba la humedad del ambiente. En pruebas preliminares se estandarizaron las proporciones de los componentes de la pasta.

4.5.2 APLICACIÓN DE LA PASTA DE TiO_2 SOBRE LAS PIEZAS CERÁMICAS

El soporte sobre el cual se coloca la pasta son piezas cerámicas de esmalte semimate blanco de 16×16 cm, que se emplean en el recubrimiento de pisos y paredes. Dichas piezas son productos de monococción, con esmalte de bajo punto de fusión, para que se pueda fijar el TiO_2 sobre el esmalte conservándose estable la estructura cristalina del Rutilo.

Para conseguir los valores mínimo y máximo que se fijaron en la tabla 4.1, se colocaron dos y cuatro capas de cinta adhesiva, respectivamente. Estas capas de cinta permiten posteriormente obtener un espesor proporcional de la pasta de dióxido de titanio.

Se colocó la pasta de TiO_2 en el surco formado entre los bordes de la cinta. Se empleó una regleta la cual permitió distribuir de manera uniforme la pasta a lo largo del soporte, consiguiendo de esta manera que se iguale el espesor de la cinta con el espesor de la pasta de TiO_2 . Una vez realizado el paso anterior se

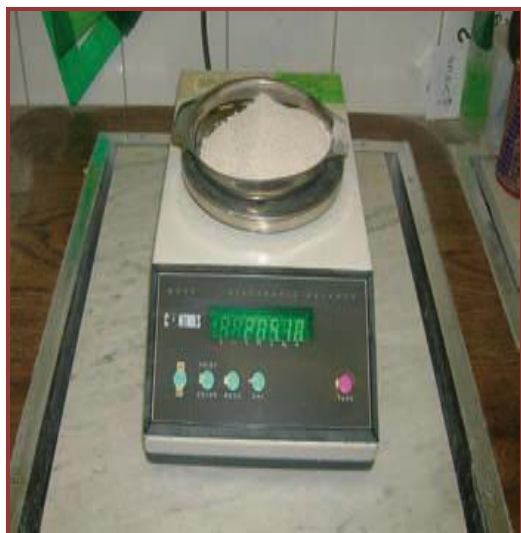
retira la cinta que se adhirió en la superficie de la pieza cerámica. Luego que ésta se haya secado se procedió a la fijación térmica del TiO_2 sobre el soporte.

4.5.3 FIJACIÓN TÉRMICA

Según la programación de los experimentos se colocó en el panel de control del horno las condiciones de temperatura y tiempo que se establecieron para cada uno de los experimentos (Tabla 4.1).

4.5.4. MEDICIÓN DE LA CAPA DE TiO_2 Y DELIMITACIÓN DE LAS SUPERFICIES

Una vez fijada la capa de dióxido de titanio se procede a medir su espesor final, empleando un micrómetro de pedestal. Se delimitaron dos superficies empleando silicona, la primera superficie será la que contenga el TiO_2 y la segunda superficie solamente actuará como blanco.



A.) Pesar el TiO_2 .



B.) Triturar el TiO_2 en el mortero



C.) Adición de reactivos para preparar la pasta



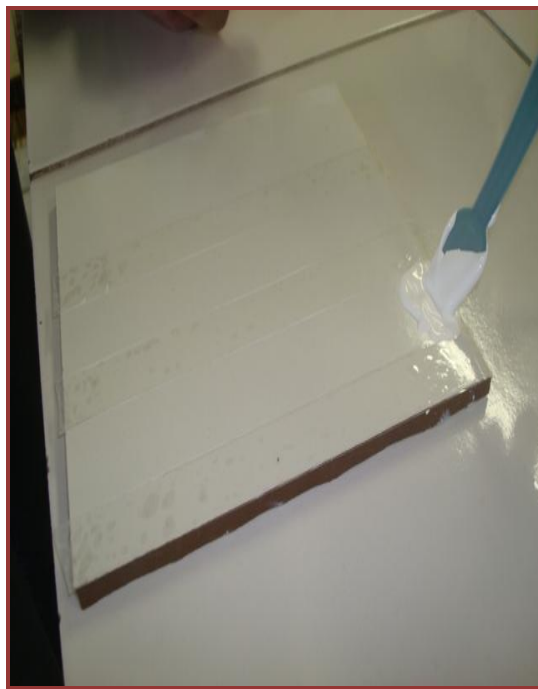
D.) Pasta de TiO_2 lista para ser aplicada



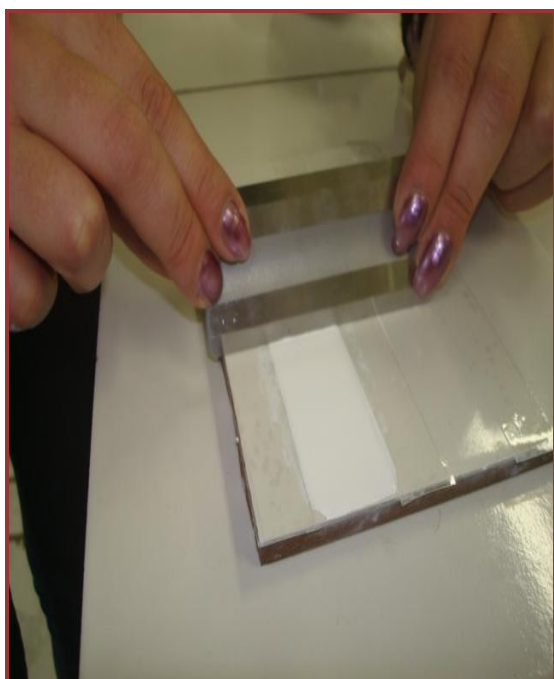
E.) Piezas cerámicas blancas de 16x16 cm



F.) Capas de cinta adhesiva colocada sobre las piezas



G.) Colocación de la pasta sobre la superficie de la cerámica



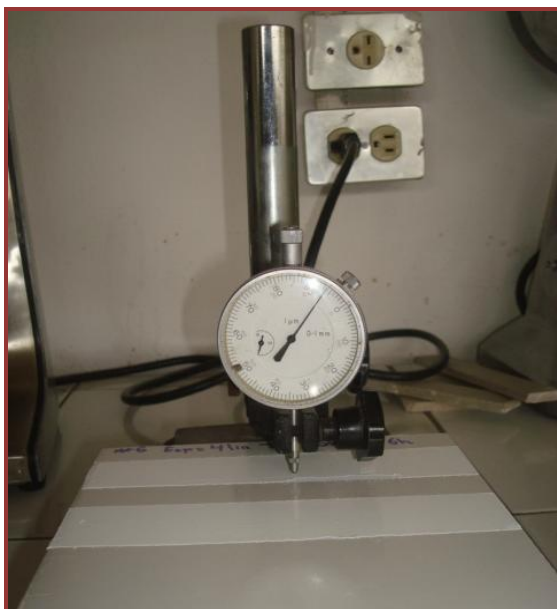
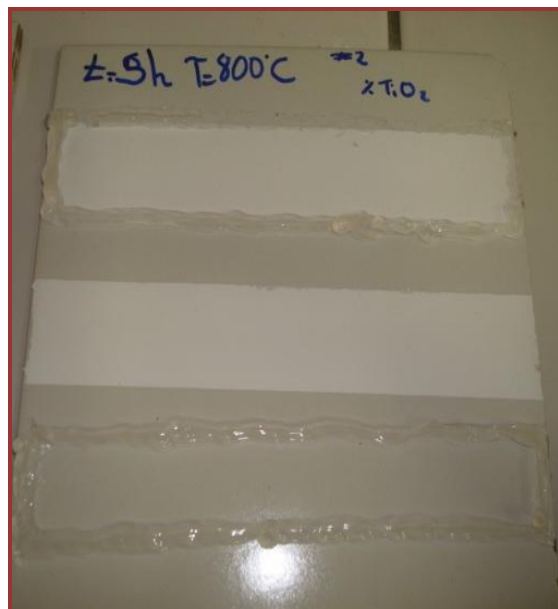
H.) Deslizar la pasta a lo largo del canal formado entre los bordes de la cinta



I.) Pieza cerámica recubierta con la pasta de TiO_2



J.) Horno refractario discontinuo

K.) Medición del espesor de la capa de TiO_2 

L.) Superficies delimitadas

Figura 4.4 Pasos para la fijación del Dióxido de Titanio en piezas cerámicas.
Fuente: Hurtado, Zúñiga, 2010.

4.6 OBTENCIÓN DE LA VARIABLE RESPUESTA

Para obtener la variable respuesta se midió la disminución de colonias de coliformes expresando la misma como la razón entre el número de colonias finales presentes en la solución de coliformes en contacto con la superficie que

contiene el dióxido de titanio y el número de colonias finales presentes en el blanco en el lapso de dos horas a partir de la inoculación.

Para ello se preparó una solución madre de coliformes previamente sembrados en Agar SS, se ajusta la concentración de dicha solución comparando la turbidez con el estándar Macfarland. Se inocula 3 ml de la solución tanto en la superficie que contiene TiO_2 , como en el blanco.

Se expuso el conjunto a la acción de la luz provista por una lámpara fluorescente blanca de 120W, a una distancia de 1.5 m. desde la pieza hasta la lámpara. Luego se procede a sembrar empleando como medio de cultivo un Agar para coliformes tomando una muestra de la solución de coliformes que estuvieron en contacto con la superficie cubierta por el TiO_2 y una muestra de la solución que estuvo en contacto con la superficie que no contenía el reactivo (blanco).

Se realizan las diluciones correspondientes para poder realizar el conteo final de las colonias. Se espera 24 horas de incubación a 37°C , temperatura óptima para su crecimiento, luego de dicho tiempo se procede a realizar el conteo de las placas.

4.6.1 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO BACTERIOLÓGICO

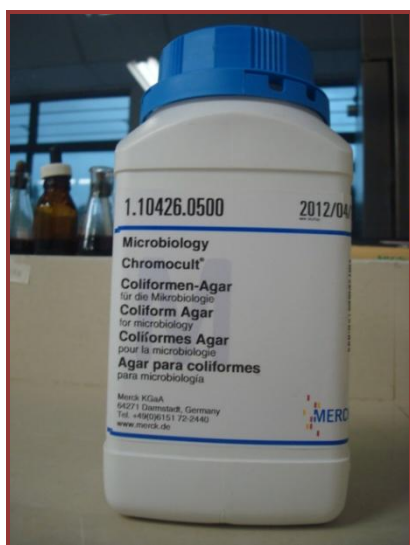
Para obtener los datos que servirán para calcular las respuestas se siguieron los siguientes pasos.

4.6.1.1 PREPARACIÓN DEL MEDIO DE CULTIVO

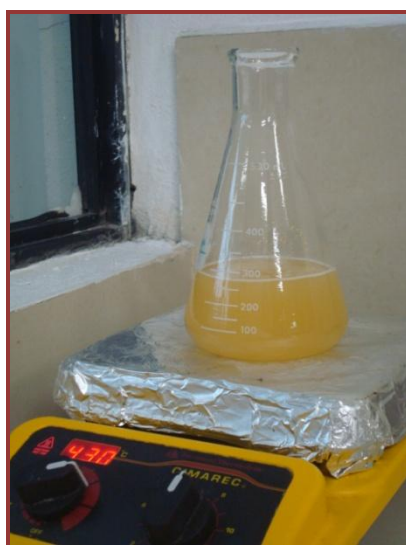
El medio de cultivo que se escogió es un Agar selectivo para la identificación simultánea de coliformes totales y E.coli en muestras de aguas y alimentos. El periodo de incubación es generalmente de 24 horas a $35\text{-}37^\circ\text{C}$.

Luego del periodo de incubación se observan colonias violeta-azul oscuras correspondientes a E.coli; la colonias rojas son Coliformes totales y las colonias de color turquesa azul claro son otras Enterobacteriáceas (20).

Para preparar el medio de cultivo se pesa 2,7g de Agar y se coloca en 100ml de agua destilada. La solución se calienta hasta que llegue al punto de ebullición, luego se deja enfriar para colocarlo en las cajas Petri.



A.) Agar



B.) Calentar la solución

Figura 4.5 Preparación del medio de cultivo.

Fuente: Hurtado, Zúñiga, 2010.

4.6.1.2 DILUCIÓN DE LAS SUSPENSIONES CELULARES ANTES DE LA SIEMBRA EN PLACA

Para la solución de coliformes que reaccionó con el TiO_2 , se prepararon diluciones de 10^4 ; 10^5 ; 10^6 . Para la solución que actuó como blanco se prepararon diluciones de 10^7 ; 10^8 ; 10^9 .

Las diluciones se realizan de la siguiente manera (21):

Se toma 10 μl de la solución de coliformes que reaccionó con la pieza cerámica durante las dos horas anteriores y se coloca sobre 9 ml de agua destilada, a esta dilución se denominará “A” de esta primera dilución se toman:

1000 μ l para una dilución de 10^4

100 μ l para una dilución de 10^5

10 μ l para una dilución de 10^6

De la dilución “A” se toman 10 μ l y se colocan sobre 9 ml de agua destilada (dilución B), de esta nueva dilución se toman:

1000 μ l para una dilución de 10^7

100 μ l para una dilución de 10^8

10 μ l para una dilución de 10^9

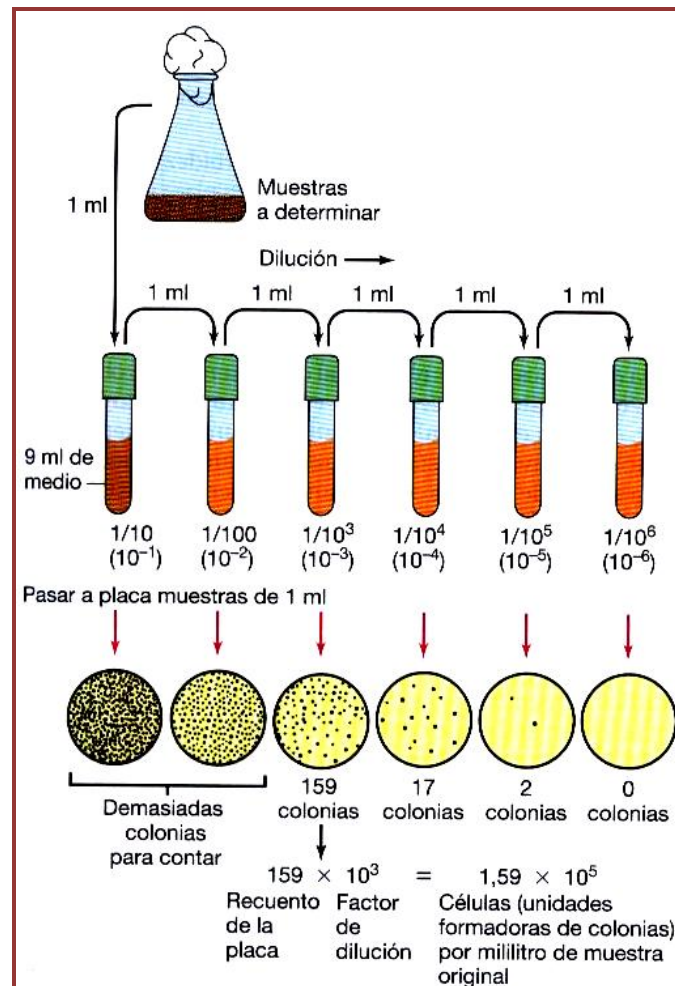


Figura 4.6 Procedimientos para diluciones seriadas.

Fuente: Madigan, Martinko, Parker, 2004.

Estos volúmenes se colocan en las cajas Petri, a las cuales se les adiciona el Agar previamente preparado. Se espera que se solidifique el gel, para luego introducir las cajas en la mufla a 37°C, se deja durante un período de incubación de 24h.



A.) Toma de muestras para las diluciones



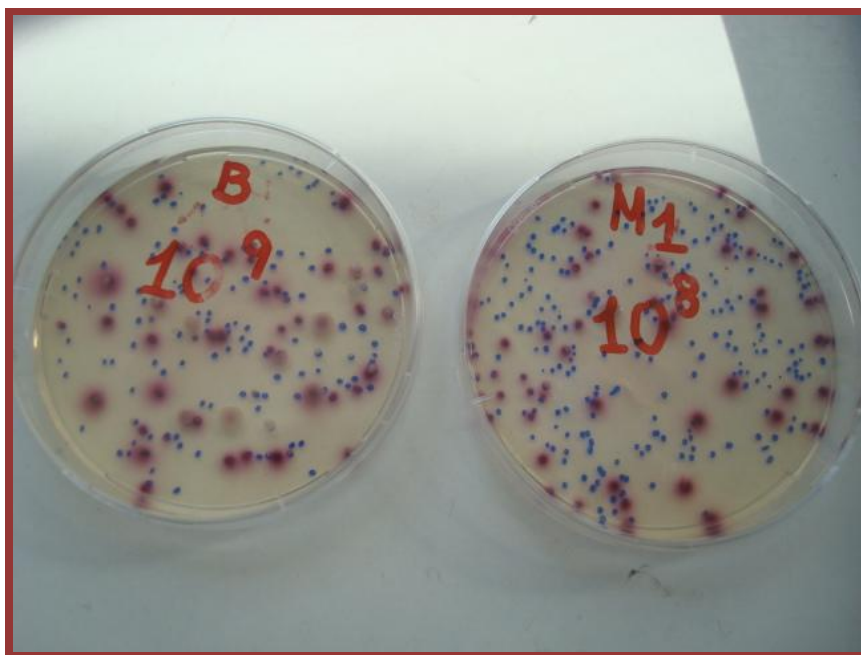
B.) Siembra de diluciones en las cajas Petri

Figura 4.7 Siembra en placa

Fuente: Hurtado, Zúñiga, 2010.

4.6.1.3 CONTEO DE LAS COLONIAS

Una vez transcurrido el período de incubación se procede a contar las colonias mediante el método de Recuento en Placa (REP). Es importante que el número de colonias a contar no sea demasiado grande pues algunas colonias se podrían fusionar dando estimaciones erróneas. También es importante que el número de colonias no sea demasiado bajo para que el cálculo sea estadísticamente significativo. En la práctica, el número de colonias por placa oscila entre 30 y 300 (21).



A.) Recuento en placa de colonias de coliformes, en el blanco (izq.) y en la muestra (der.)
exp. N°1



B.) Recuento en placa de colonias de coliformes, en el blanco (izq.) y en la muestra (der.)
exp. N°3

Figura 4.8 Recuento en placa de la muestra y del blanco de los experimentos N°1 y N°3.

Fuente: Hurtado, Zúñiga, 2010.

4.7 TRATAMIENTO DE RESULTADOS MICROBIOLÓGICOS

Para obtener la variable respuesta se procedió con las pruebas bacteriológicas obteniendo los siguientes datos.

Tabla 4.3. Conteo de las colonias de coliformes.

Fuente: Hurtado, Zúñiga, 2010.

EXP.	COLONIAS FINALES BLANCO	COLONIAS FINALES TIO ₂	RAZON DE REDUCCION
1	1.76E+11	2.70E+10	0.8466
2	1.76E+11	3.39E+10	0.8074
3	1.76E+11	1.47E+10	0.9165
4	5.00E+07	4.00E+07	0.2000
5	5.70E+10	2.14E+10	0.6246
6	5.70E+10	3.80E+08	0.9933
7	6.00E+08	1.60E+08	0.7333
8	2.20E+10	3.90E+08	0.9823

Para disminuir el error de experimentación, los valores de la razón de reducción de colonias de coliformes se calcularon en función del área de contacto con el dióxido de titanio (tabla 4.4), debido a que el área de contacto con la solución de coliformes en cada placa fue ligeramente diferente.

Tabla 4.4. Razón de colonias de coliformes por área.

Fuente: Hurtado, Zúñiga, 2010.

EXP.	AREA (cm ²)	RAZON DE REDUCCION	REDUCCION/AREA (Y)
1	48.00	0.8466	0.0176
2	48.00	0.8074	0.0168
3	45.64	0.9165	0.0201
4	49.60	0.2000	0.0040
5	57.42	0.6246	0.0109
6	52.48	0.9933	0.0189
7	57.60	0.7333	0.0127
8	46.40	0.9823	0.0212

La relación **REDUCCIÓN/ÁREA** es la respuesta experimental (Y) de cada experimento, la cual se utilizará para obtener los coeficientes del modelo.

4.8 CONSTRUCCIÓN DE LA MATRIZ DEL MODELO

La matriz del modelo se construye a partir de la matriz del diseño, adicionando en primera instancia la intersección, que representa el punto de corte con el eje cuando todas las variables son igual a cero; se adicionan también todas las combinaciones posibles de las variables de dos en dos y luego tomando la interacción entre las tres variables. Finalmente se adiciona el vector de respuestas.

Tabla 4.5. Matriz del modelo.

Fuente: Hurtado, Zúñiga, 2010.

EXP.	I	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	Y
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	0.017637
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	0.016821
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	0.020081
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	0.004032
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0.010877
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	0.018928
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	0.012731
8	1	1	1	1	1	1	1	1	0.021170

4.9 OBTENCIÓN DEL MODELO POR REGRESIÓN

Establecidas la matriz del modelo (X) y el vector respuestas (Y), se debe calcular los coeficientes de cada variable, la cual indica el comportamiento sinérgico o antagónico de las mismas y la importancia respecto a la respuesta.

$$X = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

$$Y = \begin{bmatrix} 0.0176 \\ 0.0168 \\ 0.0201 \\ 0.0040 \\ 0.0109 \\ 0.0189 \\ 0.0127 \\ 0.0212 \end{bmatrix}$$

Los coeficientes del modelo de regresión se obtienen aplicando regresión OLS mediante la ecuación 3.4.

Tabla 4.6. Coeficientes de regresión modelo de screening.

Fuente: Hurtado, Zúñiga, 2010.

COEFICIENTES DE LAS VARIABLES DEL MODELO EXPERIMENTAL								
COEF.	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}
VALOR	0.015285	-0.000047	-0.000781	0.000642	-0.001856	0.004169	0.001805	0.001952

El polinomio de screening resulta:

$$Y = 0.015285 - 0.000047X_1 - 0.000781X_2 + 0.000642X_3 - 0.001856X_1X_2 + 0.004169X_1X_3 + 0.001805X_2X_3 + 0.001952X_1X_2X_3$$

El polinomio anterior indica el comportamiento de la respuesta frente a las variables independientes en estudio. Se observa que las variables X_1 (espesor de la capa de TiO_2) y X_2 (temperatura de fijación) a nivel de efectos principales tienen un comportamiento antagónico; es decir, cuando se produce un incremento en sus unidades de medida, genera un decrecimiento de la respuesta. Por otro lado, la variable X_3 (tiempo de fijación) tiene un efecto sinérgico, es decir, que a medida que esta variable aumenta, el valor de la respuesta se ve favorecido.

El espesor de la capa de dióxido de titanio actúa de forma antagónica con respecto a la respuesta debido a que si se incrementa únicamente el espesor de la capa de dióxido de titanio esta no se puede fijar adecuadamente sobre la superficie de la pieza cerámica a menos que también se incremente otra de las variables como el tiempo o la temperatura de fijación.

Con respecto al antagonismo que presenta la temperatura de fijación sobre la respuesta, podemos deducir que al incrementar dicha variable el dióxido de titanio pierde parte de su acción puesto que al aumentar la temperatura

empieza a darse un cambio en su estructura cristalina perdiéndose parte del Rutilo, que es la estructura cristalina con la que se está trabajando.

Al hablar del tiempo de fijación notamos que su comportamiento es sinérgico con respecto a la respuesta, esto indica que la acción del dióxido de titanio es mejor si se realiza un calentamiento lento.

La interacción X_1X_2 presenta un comportamiento antagónico, esto quiere decir que si aumentan o disminuyen al mismo tiempo X_1 y X_2 , la respuesta disminuye; por otro lado, si una de las dos aumenta y la otra disminuye, la respuesta se ve favorecida.

Si se incrementa el espesor de la capa de dióxido de titanio y también se incrementa la temperatura de fijación el calentamiento en la capa de dióxido de titanio es demasiado intenso y al ser un mayor espesor, el calor no se distribuye uniformemente en toda la superficie, lo cual ocasiona que no se pueda dar una correcta reacción disminuyendo la respuesta esperada.

Las interacciones dobles de X_1X_3 y X_2X_3 son sinérgicas, lo cual indica que al aumentar las dos variables simultáneamente la respuesta se ve incrementada. El sinergismo de la interacción X_1X_3 es decir, espesor de la capa de dióxido de titanio y el tiempo de fijación, se explica debido a que si se incrementa el espesor de la capa se necesitará mayor tiempo para que se fije todo el dióxido sobre la superficie, y al tener una mayor cantidad fijada se dará una mejor reacción influyendo positivamente sobre la respuesta. Y si se disminuyen al mismo tiempo las dos variables tendremos menor cantidad de dióxido de titanio y consecuentemente se necesitaría menor tiempo sin modificar la respuesta.

Analizando la acción sinérgica de la interacción X_2X_3 se observa que si se desea llegar a una temperatura alta el calentamiento debería de hacerse lentamente, es decir en una mayor cantidad de tiempo. Con esto se obtendrá mejores resultados en la reacción de fotocátalisis. Y por el contrario si la

temperatura a la que se quiere llegar no es tan alta se puede hacer un calentamiento en menor tiempo.

La interacción $X_1X_2X_3$ presenta un comportamiento sinérgico. Al ser una interacción de orden superior su comportamiento es difícil de explicar por la variedad de las posibles combinaciones simultáneas entre los valores de las variables. Sin embargo se puede decir que si se incrementa el espesor de la capa de dióxido de titanio se debe tener una temperatura de fijación elevada pero el calentamiento debe ser lento para conseguir que la respuesta sea la mejor.

4.10 IDENTIFICACIÓN DE LOS COEFICIENTES SIGNIFICATIVOS

Para identificar los coeficientes significativos se recurre al método de HALF NORMAL PLOT, para ello se toman los valores absolutos de todos los coeficientes, excepto la intercepta y se ordenan de menor a mayor; luego se calcula la probabilidad con la fórmula 3.6.

Tabla 4.7 Datos para graficar el HALF NORMAL PLOT.

Fuente: Hurtado, Zúñiga, 2010.

COEFICIENTE	VALOR	PROBABILIDAD
b_1	0.000047	7.14
b_3	0.000642	21.43
b_2	0.000781	35.71
b_{23}	0.001805	50.00
b_{12}	0.001856	64.29
b_{123}	0.001952	78.57
b_{13}	0.004169	92.86

Se grafica en el eje de las abscisas la columna de los coeficientes y en eje de las ordenadas los valores correspondientes a la probabilidad acumulada.

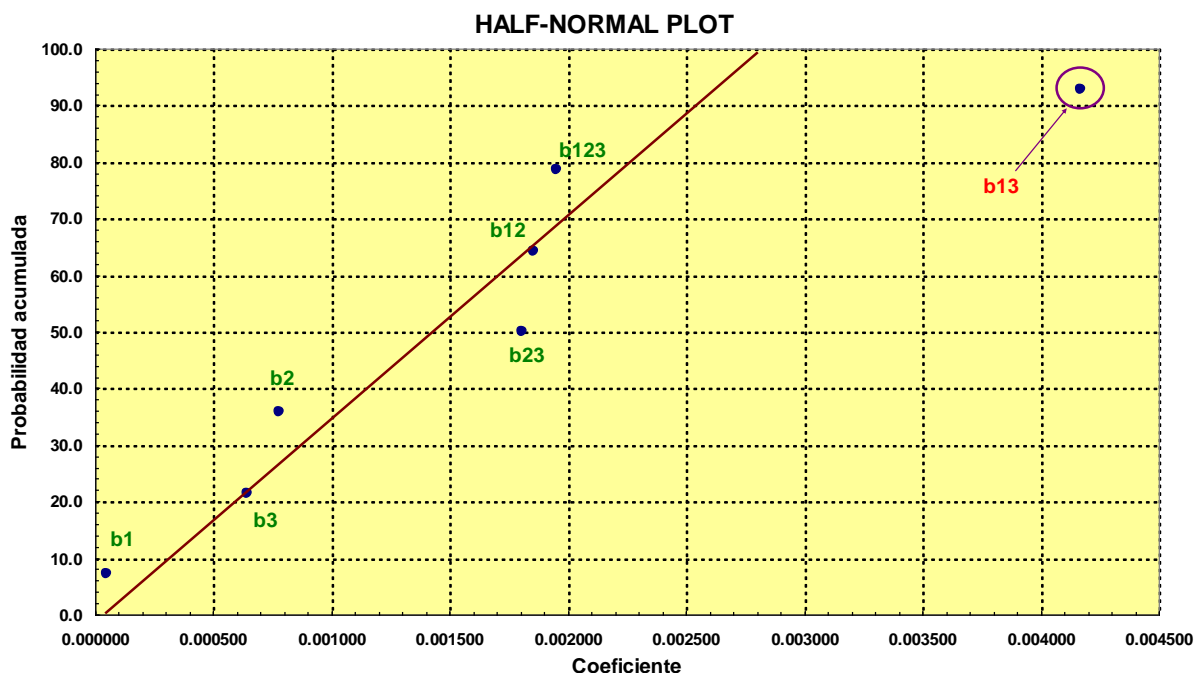


Figura 4.8. Half-Normal Plot coeficientes del modelo de screening.

Fuente: Hurtado, Zúñiga, 2010.

En la gráfica los puntos que se encuentran distribuidos alrededor de la recta tienen una distribución normal, es decir se ubican debajo de la curva gaussiana por lo que no son considerados significativos. El factor significativo representa el punto más alejado de la recta, éste se considera un punto anómalo es decir fuera de la curva gaussiana, en este caso el valor del coeficiente significativo es 0,004169 que corresponde a la interacción entre el espesor de la capa de dióxido de titanio (X_1) y el tiempo de fijación de la capa (X_3).

Como ya se discutió anteriormente al tener una mayor capa de dióxido de titanio el calentamiento debe ser lento para que el calor se distribuya de forma uniforme en toda la superficie de tal manera que se tenga una correcta fijación sin que se altere la estructura cristalina del Rutilo y la reacción de fotocátalisis se vea favorecida al combatir el mayor número de colonias de coliformes.

De esta forma el polinomio resultante del screening queda establecido por la siguiente expresión:

$$Y = 0.015285 + 0.004169X_1X_3$$

Al ser el valor del coeficiente significativo positivo, implica que la interacción es sinérgica, es decir para optimizar la respuesta se debe incrementar las dos variables, espesor de la capa de dióxido de titanio y tiempo de fijación, de forma simultánea.

4.11 OPTIMIZACIÓN DEL MODELO Y RESULTADOS

Para optimizar estas variables, se ha utilizado el método de Máxima Pendiente, para lo cual se toma como referencia las mejores condiciones experimentales de screening como punto de partida, que corresponde al experimento número ocho (Tabla 4.5) y se buscará un punto de mayor descenso de la carga microbiana.

Tabla 4.8 Cálculo de las nuevas condiciones de experimentación para la optimización.

Fuente: Hurtado, Zúñiga, 2010.

VARIABLE	ESCALADO	COEF.	K	NUEVA VARIABLE	NUEVO VALOR ESCALADO	VARIACION ESCALADO	RANGO VALOR REAL	VARIACIÓN REAL	NUEVO VALOR EXPERIMENTAL
X_1	1	-0.000047	500	X_1'	0.976493	0.023507	0.03	0.0007052	1.12
X_3	1	0.000642	500	X_3'	1.320961	0.320961	30.00	9.6288365	369.63

Queda de esta manera definida las condiciones para la realización de un nuevo experimento. Para la variable espesor de la capa de dióxido de titanio (X_1) se utilizo una capa de **1.12 μm** y para la variable tiempo de fijación (X_3) en **369 minutos**. En cuanto a la variable temperatura de fijación (X_2) al no ser una variable ponderante para el diseño, se decidió fijarla al punto máximo, el cual corresponde a 900°C.

Una vez **realizado el nuevo experimento**, se procedió según el protocolo de análisis microbiológico antes descrito a obtener la nueva variable respuesta. Para este experimento se ha obtenido una respuesta de 0.0215, que corresponde a una mejora de la respuesta del 1.4%.

De los datos obtenidos de la optimización, se observó que no es sustancial la mejora en la respuesta experimental, a pesar de haber utilizado un valor de K muy alto. Esto explica que se esta muy cerca del punto de optimalidad real.



Queda así establecido que las mejores condiciones para generar propiedades antibacterianas (autolimpiantes) son las siguientes:

- Espesor de la capa de dióxido de titanio (X_1) a un valor de $1.12\mu\text{m}$
- Temperatura de fijación (X_2): 900°C
- Tiempo de fijación (X_3) de 369 minutos

4.12 CONCLUSIONES

A través de la realización de este trabajo investigativo se estudió la reacción fotocatalizada del dióxido de titanio comenzando con pruebas previas a la experimentación. En esta etapa se comprobó la existencia de una reacción de oxido reducción con TiO_2 a través de la lectura de barrido de la absorbancia de la solución de azul de metileno en intervalos establecidos.

Partiendo de las pruebas preliminares se procedió a realizar el estudio planteado inicialmente, es decir dar un valor agregado a la superficie de las piezas cerámicas (propiedades antibacterianas) con el empleo de un catalizador, en este caso el dióxido de titanio.

Con el objetivo de realizar el mínimo de experimentos y obtener la mayor cantidad de información, se recurrió al diseño experimental factorial 2^3 , que permitió establecer la relación entre la respuesta experimental y los factores: espesor de la capa de dióxido de titanio, temperatura de fijación y tiempo de fijación

Para la obtención de los coeficientes significativos se empleó el método del HALF-NORMAL PLOT. Como resultado se observó que el efecto significativo es una interacción entre X_1 (espesor de la capa de dióxido de titanio) y X_2 (tiempo de fijación). En cuanto a la variable temperatura, dentro del dominio experimental no tiene influencia, por lo que se decidió mantenerla constante al valor superior.

Con las variables influyentes, se procedió a optimizarlas aplicando la metodología de la máxima pendiente. Se logro un 1,4 % de incremento sobre la respuesta, lo que indica que se esta trabajando cerca del valor real de optimización, debido a que en la máxima pendiente se utilizo un k de 500.

Al culminar esta investigación, se ha observado las bondades del diseño experimental como instrumento para planificar y ejecutar la experimentación, ahorrando tiempo, recursos económicos y mano de obra.



Con respecto al reactivo empleado (dióxido de titanio) se concluye que formando parte de la composición del esmalte puede generar propiedades antibacterianas al contacto con el agua, reemplazando el uso de agentes químicos nocivos para la salud.

Las áreas de aplicación de estas baldosas antibacterianas son diversas, como por ejemplo en el área de la salud, procesamiento de alimentos, laboratorios microbiológicos o biotecnológicos, y demás ambientes en los que deben existir condiciones de estricta asepsia.

4.13 RECOMENDACIONES

Para la obtención de resultados significativos las pruebas deben ejecutarse siempre en las mismas condiciones de experimentación.

Con el objetivo de llegar a una fase de industrialización se deberá realizar un estudio mucho más profundo, replicando los experimentos para verificar la repetibilidad de la información y afianzar los resultados obtenidos en esta investigación piloto.

Aunque el análisis de esta tecnología se centró en la cerámica plana, también puede proyectarse a la aplicación en vajillas, sanitarios, etc.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Vicentiz J.L., **Suministros Cerámicos**, España, Bizkaia, 2000.
- (2) Morales Gueto Juan, **Tecnología de los Materiales Cerámicos**, Ediciones Díaz Santos, España, 2005.
- (3) López, Castelló, Cardoncillo, **Esmaltes y Pigmentos Cerámicos**, Tomo I, Faenza Editrice Iberica s.l., Castellón, 2001.
- (4) <http://www.reade.com/es/component/content/article/35-oxides-metallic-powders/669-titanium-dioxide-rutile-powder-tio2-from.>, 18,05,2010.
- (5) Torrico, Fuentes, Flores, **Aplicación de dióxido de titanio para mejorar la eficiencia del método Sodis**, 2006.
- (6) Bertran Rusca Johan, Delgado Javier Núñez; **Química Física** Vol. II, Editorial Ariel, Provenca Barcelona, 2002.
- (7) Abad Mejía, P. & C.M. Restrepo, **Desarrollo de propiedades bactericidas en esmaltes para cerámica sanitaria**. Rev. Acad. Colombia. Cienc. 2006.
- (8) Maury, A & DeBelie, **State of the art of TiO₂ containing cementitious materials: self-cleaning properties**. Materiales de Construcción. 2010, doi: 10.3989/mc.2010.48408.
- (9) Cuatrecasas, L. , **Gestión integral de la calidad: Implantación, control y certificación**. Ediciones Gestión 2000, S.A.
- (10) Gutiérrez, H. y De La Vara, R., **Análisis y diseño de experimentos**. Editorial McGraw-Hill, 2008.

- (11) Todeschini, R., Ballabio, D., Consonni, V., Mauri, A. e Pavan, M., **La metodologia della ricerca sperimentale**. Milano Chemometrics and Research Group, 2006.
- (12) Carlson, R., **Design and optimization in organic synthesis**, Elsevier Science Publishers B.V., 1992.
- (13) Lewis, GA., Mathieu, D. and Phan-Tan-Luu, R. **Pharmaceutical experimental design**. Marcel Dekker, Inc., 1999.
- (14) Draper, NR, Smith, H. **Applied regression analysis**, Editorial John Wiley & Sons, Inc., 1981.
- (15) Massart, DL., Vandeginste, BGM., Buydens, LMC. **Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part A**, Elsevier Science B.V. 1997.
- (16) Box, G., Hunter, W. and Hunter S. **Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis, and model building**. Editorial John Wiley & Sons.,1978.
- (17) Montgomery, DC. **Design and analysis of experiments**. Fifth edition. John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- (18) Gabrielsson, J., Lind, NO. and Lundstedt, T.. **Multivariate Methods in Pharmaceutical Applications**. J. Chemometrics, 2002.
- (19) Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., Thelin, B., Nyström, A., Pettersen, J. and Bergman, R.. **Experimental design and optimization**. Chemometr. Intel. Lab. Syst., 1998.
- (20) **Manual de medios de cultivos**, Darmstadt, Alemania. Editorial Merck 1994.



(21) Michael T. Madigan, John M. Martinko, Jack Parker. **Biología de los microorganismos de Brock**, Decima edición. Pearson Educación. S.A. Madrid 2004.